

50280

1182

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

50280

TOMUS XIV

FASCICULI 1-2

SZEGED, HUNGARIA

1968

THE UNITED STATES OF AMERICA

ALPHABETICALLY BY NAME

UNITED STATES

ALPHABETICALLY BY NAME

UNITED STATES

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XIV

FASCICULI 1-2



SZEGED, HUNGARIA

1968

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, D. GÁL, J. I. HORVÁTH, K. KOVÁCS, F. MÁRTA,
GY. SIPOS et F. SZÁNTÓ

redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de

Attila József nominatae

Editionem curant

J. GYULAI, M. HALMOS et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., GÁL D., HORVÁTH J. I., KOVÁCS K., MÁRTA F.,
SIPOS GY. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

GYULAI J., HALMOS M. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

DETERMINATION OF NANOSECOND RADIATIVE LIFETIMES OF FLUORESCENCE IN SOLUTIONS WITH THE AID OF A PHASE FLUOROMETER

By L. GÁTI and I. SZALMA

Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received November 15, 1967)

Calibrating tests and measurements were made with a new phase fluorometer developed on base of earlier similar instruments, enabling to measure nsec fluorescence decay times (from 0,1—30 nsec) with an absolute error of about $\pm 0,07$ nsec. The influence of secondary luminescence on decay time has been studied experimentally and some examples of the importance of this effect are presented. By a relatively simple method of determining the true decay time τ — applicable under workable experimental conditions — the tedious method of correction for secondary luminescence based on further luminescence characteristics can be avoided.

1. Among the quantities characterising the photoluminescence in solutions the decay time τ of fluorescence, *i.e.* the mean lifetime of the excited state, plays an important role in dealing with the mechanism and kinetics of luminescence. The lifetime is closely connected with other luminescence characteristics, as with the quantum yield, the degree of polarisation, with the absorption and emission spectra, respectively the area below the absorption spectrum.

The great deviations among decay times measured by different investigators with the same dyestuff are mainly due to secondary luminescence, in consequence of the various methods of excitation and observation as well as to the differences in concentration and layer thickness employed. This fact was pointed out earlier by some authors, but BUDÓ and SZALAY [1] were the first to make exact investigations about the influence of secondary luminescence, demonstrating that the decay time is substantially altered by secondary luminescence due to reabsorption of the primary fluorescence light.

Since the factors mentioned above are mostly lacking or inadequately referred to in the considerable quantity of data about τ available in literature, furthermore the conditions of excitation and observation necessary for a relatively simple calculation of the true decay time had not been accomplished, it seemed useful to build an apparatus meeting these requirements.

2. The phase fluorometer constructed by the authors is based essentially upon the same principle as the apparatus described by BAUER and ROZWADOWSKI [2], but several modifications have been made in its construction.

Spectrum lines of a high-pressure mercury lamp (HBO 500) isolated by interference filters were used as light source. The unit modulating the exciting light consisted of a piezoelectric quartz crystal fed by a generator of ultrasonic frequency and of a superposed fused quartz cube placed between crossed polaroid filters. This quartz cube becomes double refracting because of the standing waves induced

in it. The frequency of modulation was 10,24 Mc. In order to increase the signal-to-noise ratio a mechanical modulator (chopper) was used. The phase difference between exciting and luminescence light was measured by changing the optical path length.

Photomultipliers EMI 9558 A were used in the apparatus. The "mirror curves" were recorded automatically with a recorder of type EPP 09. Excitation and observation were performed on the same face of the cuvette containing the solution, which rendered possible to fulfil the conditions necessary for the correction of secondary luminescence described in [1]. This was achieved by mirrors and lenses built into a tempered sample holder. The exciting light beam forming an angle of about 20° with the direction of observation perpendicular to the front face of the cuvette, and focussed on the front face of the solution in the cuvette, gave a nearly point-like light spot, while the image of a larger circular area of radius $R=0,8$ cm was formed on the cathode of the photomultiplier indicating the fluorescence light. In this way it was possible to measure the decay time of solutions of very small layer thickness ($\approx 10^{-3}$ cm), while *e.g.* in the apparatus described in [2] a cuvette of about 1 cm was used with transversal observation.

The decay time for phase fluorimeters is calculated according to the well known equation

$$\operatorname{tg} \varphi = \omega \tau, \quad (2,1)$$

where φ is the phase difference between fluorescence and exciting light, and ω is the angular frequency of modulation. If the approximation $\operatorname{tg} \varphi \approx \varphi$ can be used, then

$$\tau = \frac{2\Delta L}{c}, \quad (2,2)$$

where c is the velocity of light, ΔL is the difference in optical path length, proportional to the phase difference φ . In our investigations the decay time τ was calculated according to the exact relation (2,1) instead of (2,2) used *e.g.* in [2], because, in case of decay times of $\approx 5-6$ nsec, which are characteristic for dyestuff solutions, a difference of about 4-5% was found between the results calculated with both methods. This would mean a systematic error of the same magnitude as the random error of measurement.

3. Determination of the true decay time. According to BUDÓ and SZALAY [1] the relation between the true decay time τ and the measured decay time τ' can approximatively be written as follows:

$$\tau = (1 - \kappa)\tau', \quad (3,1)$$

where κ is the quotient of the intensities of primary and secondary fluorescence. The calculation of κ is tedious and it requires the knowledge of the absorption and emission spectra as well as of the quantum yield [3]. Therefore a method for the calculation of the true decay time is suggested, based upon a procedure similar to that employed in [4] for the calculation of the true degree of polarisation, which does not require the knowledge of further luminescence characteristics beyond τ' measured with three different layer thicknesses.

If the solution practically does not absorb light at the wavelength λ' of observation ($\beta=0$), the value of κ for layer thickness l can be approximately written, according to BUDÓ and KETSKEMÉTY [3], as follows:

$$\kappa = \kappa(\alpha, \gamma; m) = \int_0^{\infty} \eta(\lambda'') f(\lambda'') M d\lambda'', \quad (3,2)$$

where M is a function of α , γ and m defined by

$$M = \frac{1}{2} \left\{ \gamma \text{Ei}(-m\gamma) - \gamma \text{Ei}(-\gamma) + \chi(0, \gamma) + \frac{\chi(\alpha, \gamma) + \psi(\alpha, \gamma)}{1 - e^{-\alpha}} \right\},$$

with

$$\chi(\alpha, \gamma) = \frac{\gamma}{\alpha} [G(-\gamma) - G(-\gamma - \alpha)], \quad \psi(\alpha, \gamma) = \frac{\gamma e^{-\alpha}}{\alpha} [G(-\gamma) - G(-\gamma + \alpha)],$$

$$G(x) = \text{Ei}(x) - \log|x|,$$

$$\alpha = 2,30\varepsilon(\lambda)cl = k_{\lambda}l, \quad \beta = 2,30\varepsilon(\lambda')cl = k_{\lambda'}l, \quad \gamma = 2,30\varepsilon(\lambda'')cl = k_{\lambda''}l, \quad \text{and} \quad m = \frac{R}{l}.$$

Here λ is the wavelength of the monochromatic exciting light, λ' the wavelength of the observed part of the fluorescence spectrum, λ'' the variable of integration, namely the wavelength of the observed part of the primary fluorescence light; R is the radius of the circular area observed on the cathode of the photomultiplier in case of punctiform excitation.

By expanding (3,2) according to increasing powers of γ , the following expression can be obtained

$$\kappa = \frac{1}{2} \left[\bar{\gamma} \left(\log m + \frac{3}{2} \right) - \bar{\gamma}^2 \left(m - \frac{1}{3} \right) + \frac{\bar{\gamma}^3}{2.2!} \left(m^2 - \frac{1}{6} - \dots \right) \right], \quad (3,3)$$

where the mean values $\bar{\gamma}^n$ are to be determined by the integration $\bar{\gamma}^n = \int_0^{\infty} \eta(\lambda'') f(\lambda'') \gamma^n d\lambda''$, ($n=1, 2, 3, \dots$).

The dependence of κ on the layer thickness l can be immediately obtained from (3,3) by substituting $m=R/l$ and $\bar{\gamma} = l\bar{k}_{\lambda''}$:

$$\begin{aligned} \kappa = l & \left(\frac{\bar{k}_{\lambda''}}{2} \log R + \frac{3}{4} \bar{k}_{\lambda''} - \frac{1}{2} \bar{k}_{\lambda''}^2 R + \frac{1}{8} \bar{k}_{\lambda''}^3 R^2 + \dots \right) - l \log l \cdot \frac{\bar{k}_{\lambda''}}{2} + \\ & + l^2 \frac{\bar{k}_{\lambda''}^2}{6} - \frac{l^3}{48} \bar{k}_{\lambda''}^3 + \dots \end{aligned} \quad (3,4)$$

For sufficiently small layer thicknesses the terms containing the square and higher powers of l (more exactly, the term averaged over γ^2 and higher powers of γ) in (3,3) can be neglected, which gives:

$$\kappa = l f_1(R, k_{\lambda''}) - l \log l \cdot f_2(k_{\lambda''}), \quad (3,5)$$

where

$$f_1(R, k_{\lambda''}) = \frac{\bar{k}_{\lambda''}}{2} \log R + \frac{3}{4} \bar{k}_{\lambda''} - \frac{1}{2} \bar{k}_{\lambda''}^2 R + \dots, \quad f_2(k_{\lambda''}) = \frac{\bar{k}_{\lambda''}}{2}.$$

Since, according to [1]

$$\tau = \tau' (1 - \kappa) = \tau' (1 - l f_1 + l \log l \cdot f_2), \quad (3,6)$$

we obtain

$$\tau' = \frac{\tau}{1 - \kappa} = \frac{\tau}{1 - l f_1 + l \log l \cdot f_2}, \quad (3,7)$$

and

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} - l \frac{f_1}{\tau} + l \log l \frac{f_2}{\tau} = \frac{1}{\tau} + l F_1 + l \log l \cdot F_2, \quad (3,8)$$

where

$$F_1(=F_1(R, k_{\lambda''}, \tau)) = -\frac{f_1}{\tau}, \quad F_2(=F_2(k_{\lambda''}, \tau)) = 2,30 \frac{f_2}{\tau}.$$

As (3,8) contains three variables (τ, F_1, F_2), the true decay time τ can be determined by resolving the following inhomogeneous linear simultaneous equations with three unknowns, for three decay times (τ_1, τ_2, τ_3) measured with different layer thicknesses (l_1, l_2, l_3).

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\tau'_1} &= \frac{1}{\tau} + l_1 F_1 + l_1 \lg l_1 \cdot F_2 \\ \frac{1}{\tau'_2} &= \frac{1}{\tau} + l_2 F_1 + l_2 \lg l_2 \cdot F_2 \\ \frac{1}{\tau'_3} &= \frac{1}{\tau} + l_3 F_1 + l_3 \lg l_3 \cdot F_2 \end{aligned} \right\} \quad (3,9)$$

For the true decay time τ we obtain according to Cramer's rule:

$$\tau = \frac{l_2 l_3 \lg \frac{l_3}{l_2} + l_3 l_1 \lg \frac{l_1}{l_3} + l_1 l_2 \lg \frac{l_2}{l_1}}{\frac{1}{\tau'_1} l_2 l_3 \lg \frac{l_3}{l_2} + \frac{1}{\tau'_2} l_3 l_1 \lg \frac{l_1}{l_3} + \frac{1}{\tau'_3} l_1 l_2 \lg \frac{l_2}{l_1}} \quad (3,10)$$

In consequence of the neglect of the mean values of γ^2 and higher powers of γ , this expression for the true life-time τ is valid within an accuracy of some per cent strictly speaking only for $\gamma_{\max} (=2,30 \cdot \varepsilon_{\max} c l) < 1$. However, as practical calculations show, this upper limit can generally be extended to $\gamma_{\max} \approx 3$ without increasing the error. With regard to the accuracy of calculation it is convenient to choose sufficiently different layer thicknesses l_i between the limits mentioned above, e.g. $l_1 \geq 3l_2, l_2 \geq 3l_3$.

The correction for secondary luminescence is, of course, to be carried out only for solutions with considerable overlapping absorption and emission spectra.

4. The following calibrating tests of our fluorometer have been performed:

Measurement of the degree of modulation. In order to obtain optimal adjustment of the unit modulating the exciting light, according to [5], the parallel light beam of a tungsten lamp, modulated

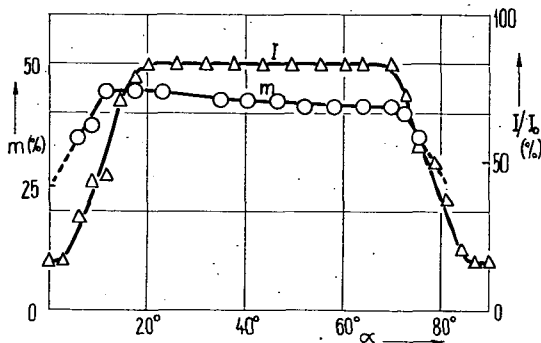


Fig. 1.

with high and audio frequency by the piezo-quartz unit and the mechanical modulator, fell on the cathode of a photomultiplier type RCA 931A. The induced high and audio frequency photocurrents amplified by a cathode follower were indicated by a high frequency oscilloscope EMG type 1589-U-1. The degree of modulation was determined by the quotient of high and audio frequency amplitudes. The latter is proportional to the intensity of modulated light.

In Fig. 1. the degree of modulation in per cent is plotted as a function of the angle α formed by the plane of vibration of the second polaroid filter of the modulating unit and the normal of the ultrasonic standing waves induced in the fused

quartz cube (curve *m*). Curve *I* shows the relative intensity of the modulated light, measured as above, as a function of the angle α . Both curves show broad maxima. This allows to adjust the second polaroid filter with an angle α as low as possible (21°), in order to minimize the losses in exciting light caused by the polaroid placed before the sample holder, serving to adjust the normal of the plane of vibration.

The electron transit times of the photomultipliers, of the order of nsec, depend on the wavelength and intensity of the light impinging on the photo-cathode [6], [9]. Fig. 2 shows the wavelength dependence of the relative variation of the electron transit time of the photomultiplier receiving the luminescence and the scattered exciting light. Since the mean wavelengths of the exciting light and of the observed luminescence light are different, the measured decay times are to be corrected by means of Fig. 2.

The results of measurements made with a scatterer for various light intensities are shown in Fig. 3, in which the relative variation of the electron transit time is plotted as a function of the mean value of the photocurrent, proportional to the light intensity incident on the photomultiplier. Equal intensities of luminescence light and scattered exciting light in measuring τ can be easily obtained with our fluorometer by means of a light reducer (polaroid etc.); so there is no need for correction with the aid of Fig. 3.

The decay time τ' observed directly — especially in case of low intensities of luminescence light — is considerably reduced by the exciting light scattered in the solution, on the wall of the cuvette and other surfaces in the sample holder, and passed by the complementary filter. The correction for this scattered light has been made with the method given in [6]. For this it is necessary to know the ratio of the photocurrents due to scattered exciting light and luminescence light. However, since the signal on the output of our instrument is not proportional to the photocurrent of the photomultiplier, it is important to know the dependence of the mean value I of the photocurrent on the output voltage U_w . This is shown in Fig. 4 in logarithmic scale.

5. According to the above, the intensity of secondary luminescence and therefore τ' in a given luminescent solution depend on both the layer thickness l and the concentration c_M of the solution. To illustrate this effect, the decay times of some dyestuff solutions measured with different layer thicknesses and corrected according to Eq. (3.1) are shown

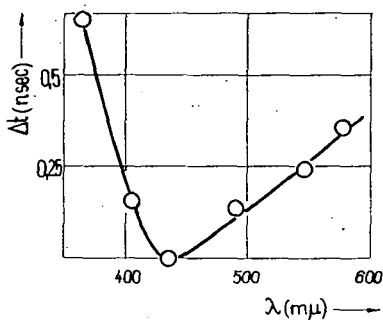


Fig. 2.

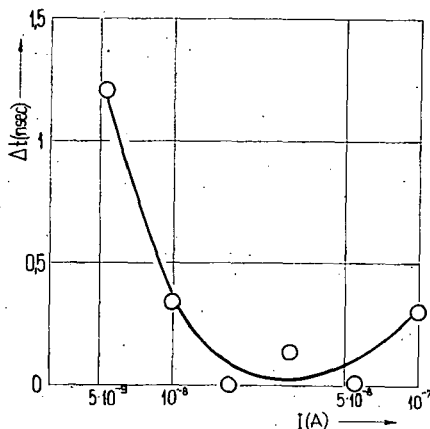


Fig. 3.

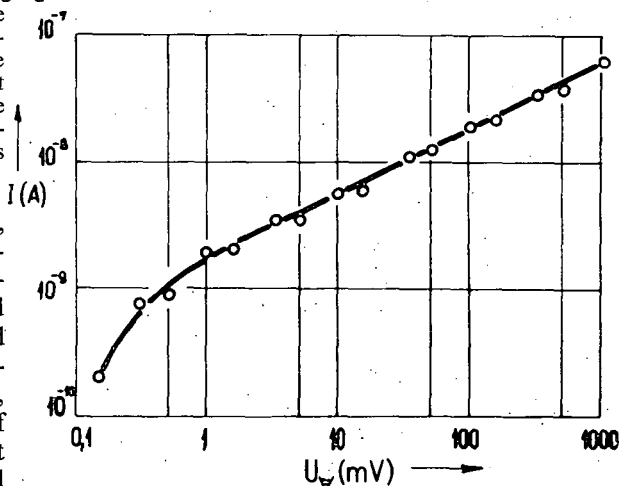


Fig. 4.

Table 1/a

1	2	3	4	5	6	7	8	9
No	Fluorescent compound	Our results						τ calc. acc. (3,10) (in nsec)
		Concentration cm (in mole/l)	Solvent	Layer thickness (in cm)	τ' obs. (in nsec)	τ calc. (in nsec) according to (3,1)		
							mean v.	
1.	Fluorescein	$1 \cdot 10^{-6}$	H ₂ O NaOH 1%	0,10 0,25 0,50	3,45 3,46 3,52	3,43 3,44 3,48	3,45	3,47
2.	Fluorescein	$1 \cdot 10^{-4}$	EtOH 85% H ₂ O 15% $1 \cdot 10^{-2}$ mole NaOH	0,005 0,01 0,50	3,57 3,66 3,86	3,48 3,48 3,34	3,43	3,42
3.	Fluorescein	$1 \cdot 10^{-4}$	Glycerol 96% NaOH 1% H ₂ O	0,02 0,05 0,10	2,98 3,78 3,98	— — —	—	2,15
4.	Rhodamine B	$1 \cdot 10^{-5}$	EtOH 85% H ₂ O + CH ₃ COOH 6%	0,05 0,25 0,50	2,49 2,68 2,80	2,42 2,46 2,47	2,45	2,40
5.	Rhodamine B	$1 \cdot 10^{-4}$	Glycerol 96%	0,10	5,17	—	—	2,94
6.	Eosine	$1 \cdot 10^{-4}$	EtOH 85% H ₂ O 15% $1 \cdot 10^{-2}$ NaOH	0,05 0,10 0,25	2,65 2,78 2,95	2,39 2,38 2,37	2,38	2,42
7.	3,6-Diaminoacridine	$5 \cdot 10^{-5}$	EtOH 96% CH ₃ COOH 3%	0,05 0,10 0,25	4,09 4,23 4,29	4,02 4,09 4,05	4,05	3,89
8.	Trypaflavine	$1 \cdot 10^{-4}$	Glycerol 96%	0,25	4,39	—	—	3,92
9.	Rhodulin orange	$1 \cdot 10^{-4}$	Glycerol 96%	0,50	3,59	—	—	2,71
10.	Rose bengale	$1 \cdot 10^{-4}$	EtOH 85% H ₂ O 15% $1 \cdot 10^{-2}$ mole/l NaOH	0,05 0,25 0,50	0,76 0,80 0,68	— — —	—	—
11.	3-Aminophthalimide	$5 \cdot 10^{-3}$	EtOH 96% H ₂ O 4%	0,005 0,50	10,8 10,9	— —	—	—
12.	3-Dimethylamino- -N-Methylphtalimide	$1 \cdot 10^{-2}$	EtOH 96% H ₂ O 4%	0,005 0,50	7,29 7,11	— —	—	—
13.	3-Monomethyl- aminophthalimide	$1 \cdot 10^{-3}$	EtOH 96% H ₂ O 4%	0,01 0,50	5,40 5,52	— —	—	—
14.	Esculin	$1 \cdot 10^{-4}$	EtOH + NaOH	0,05— 0,50	3,9	—	—	—
15.	Quinine sulphate	$1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$	H ₂ O + In H ₂ SO ₄	0,50 0,02 0,50 0,01 0,50	18,9 18,6 19,9 18,3 18,5	— — — — —	— — — — —	— — — — —

Table I/b

10	11	12	13	14
Results in literature				
Concentration	Solvent	Layer thickness (in cm)	τ_{obs} (in nsec)	Authors, (year), [references]
$2 \cdot 10^{-6}$ mole/l $1 \cdot 10^{-5}$ mole/l $1 \cdot 10^{-6}$ mole/l	H_2O H_2O $\text{H}_2\text{O}; 10^{-2} \text{ M KOH}$	thin 1 very thin	3,6 4,8 3,83	Schmillen (1953) [7] Bennett (1960) [8] Müller et al. (1965) [9]
— $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ $1 \cdot 10^{-5} \text{ g/g}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$ $\text{EtOH} + \text{NaOH}$ $\text{EtOH} + \text{Glycerol}$	— 1 1	5,07 5,5 4,45	Szymanowski (1935) [10] Galanin (1950) [11] Bauer (1963) [12]
$1 \cdot 15 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ $3 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$ $1 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$	Glycerol Glycerol Glycerol 60%	1 0,02 1	5,13 4,0 4,18	Szymanowski (1935) [10] Galanin (1960) [13] Hevesi et al. (1965) [14]
$1 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ $1 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$	Methanol $\text{EtOH} + \text{NaOH}$ $\text{EtOH} + \text{HCl}$	1 1 1	2,4 3,3 4,65	Szymanowski (1935) [10] Galanin (1950) [11] Brewer et al. (1962) [15]
$1 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$	Glycerol	1	4,73	Szymanowski (1935) [10]
$5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ $1 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$ $2 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$	$\text{EtOH} + \text{NaOH}$ H_2O $\text{EtOH} + \text{NaOH}$	— — —	5,1 4,73 5,4	Maercks (1938) [16] Kirchhoff (1940) [17] Galanin (1950) [11]
$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$	$\text{EtOH} + \text{NaOH}$	—	3,4	Galanin (1950) [11]
—	H_2O	—	12,0	Sevchenko et al. (1965) [18]
—	EtOH	—	3,8	Sevchenko et al. (1965) [18]
$2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ $1 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$ $10^{-6}, 10^{-4} \text{ mole/l}$ $1 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$ $1 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$	EtOH $1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4$ $1 \text{ n } \text{H}_2\text{SO}_4$ 10^{-2} M HNO_3 $\text{Zn } \text{H}_2\text{SO}_4$	— 1 — 2 1	12,5 20,1 19,4 20,8 22,8	Galanin (1950) [11] Birks, Dyson (1963) [19] Ware-Baldwin (1964) [20] Metcalf (1965) [21] Röhlig (1966) [22]

in Fig. 5 as a function of the logarithm of γ_{\max} ($=k_{\lambda''\max} \cdot I$). The dyestuffs, concentrations and solvents are indicated in the figure; the curves *a* represent measured values, the straight *b* values corrected according to Eq. (3,1).¹

Fig. 6 gives measured and corrected values of the decay time of fluorescein in a 1% aqueous NaOH solution for various concentrations and several layer thicknesses. Curves 1, 2 and 3 show values of τ' measured with the layer thicknesses 1 cm, 0,1 cm and 0,01 cm respectively, curve 4 the true decay times calculated with Eq. (3,1), and the points marked by filled circles values of τ calculated according to Eq. (3,10) on the base of τ' measured with three different layer thicknesses.

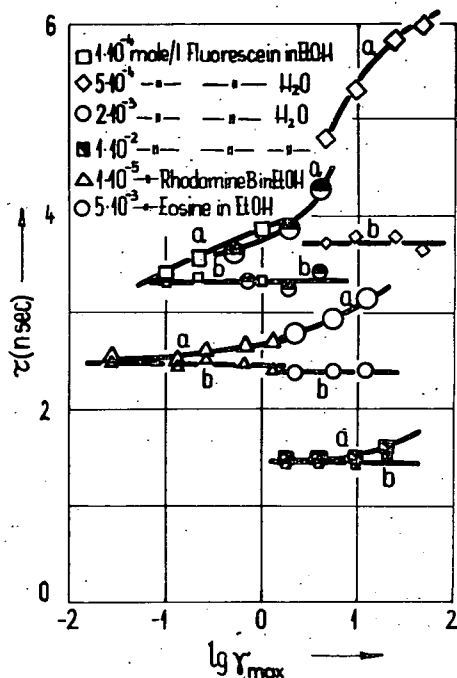


Fig. 5. Measured and true decay times of some dyestuff solutions versus $\lg \gamma_{\max}$. Curves *a*: measured values, straight *b*: values corrected according to Eq. (3,1).

nesses, a better accordance with our corrected values (τ) can be found.

For dyestuffs in which reabsorption has not been observed (quinine sulphate) or is negligibly low (esculin, phthalimides), as well as in case of small quantum yield (rose bengale, $\eta=0,3$) the deviations of the measured values τ' are between the limits of error of the measurements, even if the layer thicknesses differ by two orders of magnitude.

* * *

¹ All the luminescent compounds and the solvents have been carefully purified and the solution kept at room temperature under normal atmospherical conditions during the experiments.

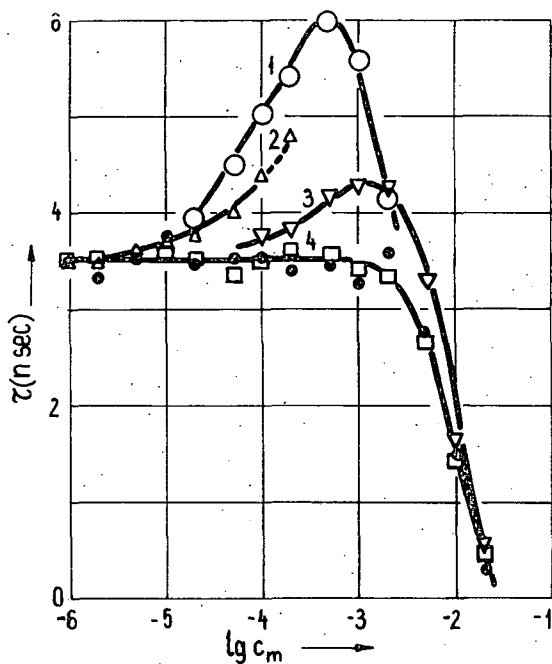


Fig. 6. Decay times of fluorescein in a 1% aqueous NaOH solution versus logarithm of molar concentration for different layer thicknesses l . Curve 1: $l = 1$ cm, curve 2: $l = 0,1$ cm, curve 3: $l = 0,01$ cm; curve 4: \square values corrected according to Eq. (3,1), \bullet values calculated with Eq. (3,10).

The authors wish to express their sincere thanks to Prof. A. BUDÓ, director of the Institute for Experimental Physics for valuable discussions and to Prof. I. KETSKEMÉTY for highly useful suggestions during the measurements and calculations.

References

- [1] Budó, A., L. Szalay: Z. Naturforschg. **18a**, 90 (1963).
- [2] Bauer, R., M. Rozwadowski: Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. math., ast. et phys., **7**, 365 (1959).
- [3] Budó, A., I. Ketskémety: Acta Phys. Hung., **7**, 207 (1957); **14**, 167 (1962).
- [4] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged, **4**, 90 (1958).
- [5] Tsekanskiy, G. N., E. A. Pankrateva, V. G. Vafiadi: Zh. prikl. spektrosk., **5**, 284 (1966).
- [6] Bonch—Bruevich, A. M.: Uspekhi Fiz. Nauk., SSSR, **58**, 85 (1956).
- [7] Schmillen, A.: Z. Phys., **135**, 294 (1953).
- [8] Bennett, R. G.: Rev. Sci. Instr., **31**, 1275 (1960).
- [9] Müller, A., R. Lumry, H. Kokubun: Rev. Sci. Instr., **36**, 1214 (1965).
- [10] Szymanowski, W.: Z. Phys., **95**, 460 (1935).
- [11] Galanin, M. D.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **73**, 925 (1950).
- [12] Bauer, R. K.: Z. Naturforschg., **18a**, 718 (1963).
- [13] Galanin, M. D.: Trudi FIAN SSSR, **12**, 3 (1960).
- [14] Hevesi, J., I. Ketskémety, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged, **11**, 81 (1965).

- [15] *Brewer, L. et al.*: Rev. Sci. Instr., **33**, 1450 (1962).
- [16] *Maercks, O.*: Z. Phys., **109**, 685 (1938).
- [17] *Kirchhoff, W.*: Z. Phys., **116**, 115 (1940).
- [18] *Sevchenko et al.*: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **162**, 57 (1965).
- [19] *Birks, J. B., D. J. Dyson*: Proc. Roy. Soc. London, **275**, 135 (1963).
- [20] *Ware, W. R., B. Baldwin*: J. Chem. Phys., **40**, 1703 (1964).
- [21] *Metcalf, W. S., et al.*: J. Sci. Instr., **42**, 603 (1965).
- [22] *Röllig, K.*: Inaugural—Dissertation, Marburg 1966.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ В ОБЛАСТИ НАНОСЕКУНДЫ С ФАЗОВЫМ ФЛУОРОМЕТРОМ

Л. Гати и И. Салма

Написанно новый фазовый флуорометр, который содержит в себе преимущества ранее построенных приборов. Этим прибором можно измерить время затухания флуоресценции в области нсек (от 0,1-до 30 нсек) с абсолютной ошибкой $\pm 0,07$ нсек.

После градуировочных измерений экспериментально исследовались влияния вторичной люминесценции на время затухания и некоторыми примерами показали его важность.

Вместо сложного расчёта χ , для которого нужно было использовать и другие характеристики люминесценции, задаётся простая формула, с помощью которой при заданных, экспериментально хорошо выполнимых, условиях можно определить истинное значение время затухания.

ROTATIONSDEPOLARISATION DER FLUORESZENZ IM SPIEGEL DER LEERSTELLENTHEORIE VON FLÜSSIGKEITEN

Von L. VIZE

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 20. Dezember 1967)

Es wird gezeigt, daß die Rotationsdepolarisation der Lumineszenz von Flüssigkeiten die Untersuchung gewisser Probleme der Flüssigkeitsstruktur ermöglicht. Es werden die Frenkelschen Parameter von Wasser-Glyzerin-Gemischen bestimmt, dann der Mechanismus der Rotationsbewegung der Flüssigkeitsmoleküle mittels eines einfachen Modells untersucht. Auf Grund dieses Mechanismus ergab sich, daß die dielektrischen Relaxationszeiten der untersuchten Lösungsmittel als Funktion des Molbruches mit den Meßresultaten bis auf einen unbestimmten Faktor gut übereinstimmen.

Einleitung

Bei der Untersuchung der Rotationsdepolarisation der Lumineszenz wurde die Flüssigkeit von einer Gruppe der Autoren ([1]—[4]) als ein viskoses Kontinuum aufgefasst. Andere ([5]—[7]) versuchten weitere Theorien über die Struktur der Flüssigkeiten mit der Rotationsdepolarisation der Lösungen in Zusammenhang zu bringen. Im folgenden werden wir uns mit dem letzteren Fragenkomplex beschäftigen. Das Lösungsmittel wird als FRENKELSche Flüssigkeit betrachtet und untersucht, welche Beziehungen zwischen den Parametern des FRENKELSchen Modells und der Rotationsbewegung der gelösten Moleküle bzw. der als Folge der Rotation zu betrachtenden Rotationsdepolarisation bestehen.

Zusammenhang zwischen der Rotationsdepolarisation und dem Frenkelschen Flüssigkeitsmodell

Der Beschreibung der Rotationspolarisation der Lumineszenz wurde die LEWSCHINSche Formel zu Grunde gelegt:

$$\left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \xi}\right) \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{3}\right) = \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}, \quad (1)$$

worin p den Polarisationsgrad der Lumineszenz, p_0 die Grenzpolarisation bedeutet, die im Falle eines aus ungeordnet orientierten und unbeweglichen Molekülen bestehenden Systems gemessen werden könnte, und ξ der Verdrehungswinkel der Moleküle während der Abklingzeit τ^* ist. Bei der Ableitung der Formel (1) wurde über die Struktur der Flüssigkeit (des Mediums) nur soviel vorausgesetzt, dass es die Drehbewegung gestattet.

Der Rotationsdiffusionskoeffizient der lumineszierenden Moleküle wird durch die F. PERRINSche Formel

$$D = \frac{\overline{\sin^2 \xi}}{4\tau^* - 6\tau^* \overline{\sin^2 \xi}} \quad (2)$$

gegeben [8]. Diese Formel folgt aus Gl. (5) in 42. § und Gl. (17) in 44. § der PERRINSchen Arbeit (8) mit der Bezeichnung $R = D$.

Zur Charakterisierung der Flüssigkeiten wurden von FRENKEL folgende Parameter eingeführt [9]: die Aktivierungsenergie U der Leerstellenbildung, der Radius ϱ der Leerstellen, die Periode τ_0 der Schwingbewegung um die Gleichgewichtslage, die durchschnittliche Dauer τ des Aufenthaltes in der Gleichgewichtslage (die mit der dielektrischen Relaxationszeit identisch ist [10]), und der durchschnittliche Weg δ , der von den auch eine Translationsbewegung durchführenden Molekülen während eines — nach der Leerstellen-Theorie vorausgesetzten — Sprunges zurückgelegt wird. Zwischen diesen Parametern bestehen folgende Beziehungen:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad \eta = 2kT\tau_0\delta^{-3} \exp(U/kT), \quad U = 4\varrho^2\pi\sigma, \quad (3a-c)$$

worin δ die Oberflächenspannung, η die Viskosität, T die Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Bezüglich gewisser Bemerkungen über den in dieser Theorie eine große Rolle spielenden Leerstellen-Begriff wird teils auf (9), teils auf H. S. GREENS Arbeit [11] erwiesen.

Die Drehbewegung der Flüssigkeitsmoleküle stellen wir uns für unsere Betrachtungen wie folgt vor. In der aus Molekülen von homogener Massenverteilung und Kugelgestalt mit dem Radius r bestehenden Flüssigkeit (Lösungsmittel) befindet sich neben den ebenfalls als von homogener Massenverteilung und Kugelgestalt mit dem Radius R vorgestellten lumineszierenden Molekülen eine Leerstelle von Kugelgestalt mit dem Radius ϱ (Fig. 1). Eines der in der Wandung der Leerstelle befindlichen Lösungsmittelmoleküle (z. B. B_1) rollt (bzw. rutscht) mit einer Rollbewegung um den Winkel φ an einem seiner Nachbarn (B_2) in die Leerstelle. Die Dauer der Bewegung sei durchschnittlich τ , währenddessen — falls $\varrho \approx r$ (was durch unsere Messungen bestätigt wird; siehe die kleingedruckten Schlußbemerkungen) — das Molekül B_1 sich maximal um den durch $\cos \varphi_0 = r/(r+r) = 0,5$ bestimmten Winkel φ_0 verdrehen kann. (B_1 rollt hierbei an B_2 ab, ohne zu gleiten, so dass nach Beendigung der Drehbewegung die als mit dem Molekül B_1 fest verbunden gedachte Gerade OA in die Lage $O'A'$ übergeht. Da B_1, B'_1, B_2 einander berührende Kreise von nahezu gleichem Radius sind, beträgt $\angle A'O'A = 60^\circ$.) Wird die Wahrscheinlichkeit aller Bewegungen zwischen der reinen Translation ($\varphi = 0$) und der maximalen Rotationsbewegung ($\varphi = \varphi_0$) als gleich angesehen, so wird der quadratische Mittelwert der Verdrehungswinkel (zufolge $\overline{\varphi^2} = (1/\varphi_0) \int_0^{\varphi_0} \varphi^2 d\varphi$)

$$\overline{\varphi^2} = \frac{\varphi_0^2}{3} = \frac{1,09}{3} \quad (4)$$

Im Zeitpunkte der Ankunft in die Leerstelle besitzt das — nunmehr mit B'_1 bezeichnete — Lösungsmittelmolekül B_1 von der Masse m die Rotationsenergie $E = \frac{1}{5} m r^2 \overline{\varphi^2} / \tau^2$. Stößt nun B'_1 an das lumineszierende Molekül L , so wird es einen Teil seiner Rota-

tionsenergie diesem übergeben. Die Häufigkeit des Einrollens des Moleküls B'_1 beträgt $1/\tau$, und das Molekül befindet sich durchschnittlich während der Zeitdauer τ^* in angeregtem Zustand; dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül L auf die erwähnte Weise Rotationsenergie von B'_1 aufnimmt, offenbar dem Bruche

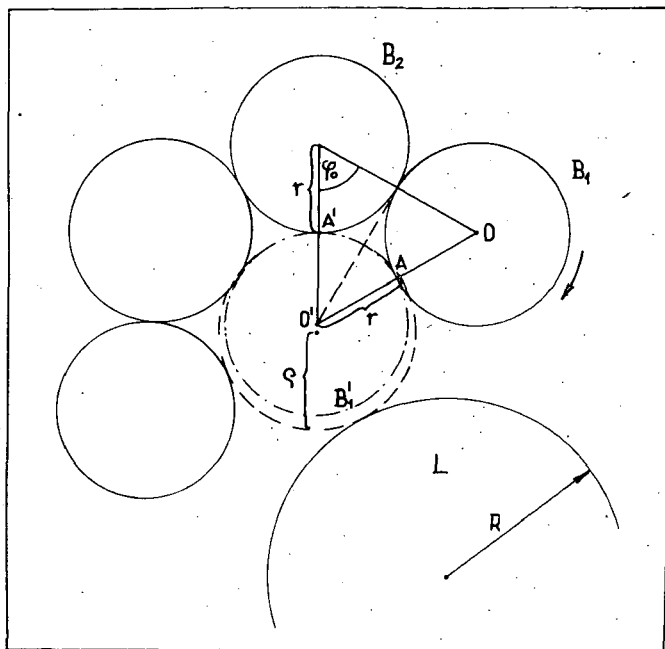


Fig. 1

τ^*/τ und die aufgenommene Rotationsenergie der Rotationsenergie des Moleküls B'_1 proportional; mit anderen Worten ist die während der Zeit τ^* durch das Molekül L aufgenommene durchschnittliche Rotationsenergie bei konstanter Temperatur und konstantem Druck durch die Formel

$$\frac{1}{5} MR^2 \frac{\bar{\xi}^2}{\tau^{*2}} = Cmr^2 \frac{\bar{\varphi}^2}{\tau^2} \cdot \frac{\tau^*}{\tau} \quad (5a)$$

gegeben, worin $C = \text{const}$ und M die Masse des Moleküls L mit seiner Solvathülle ist. Wird statt (2) der für kleine Winkelverdrehungen gültige Zusammenhang $D = \bar{\xi}^2/4\tau^*$ angewendet, so kann (5a) mit Benützung von (4) in folgender Form geschrieben werden ($C_0 = \text{const}$):

$$\tau^3 = C_0 \frac{m'r^2}{M'R^2} \cdot \frac{\varphi_0^2 \tau^{*2}}{D}, \quad (5b)$$

wo statt des Massenverhältnisses m/M das Verhältnis der Molgewichte m'/M' geschrieben werden kann.

Wir wollen nun diesen Zusammenhang auf zweikomponentige Gemische, u. zw. speziell auf das Gemisch Wasser—Glyzerin, anwenden. In unserem Falle tritt an Stelle von m' offenbar das Molgewicht des Wasser-Glyzerin-Gemisches; die Grösse m' ist mit Benützung der Molgewichte des Glyzerins bzw. des Wassers (92g bzw. 18g) und des Molbruches μ des im Gemische befindlichen Glyzerins durch die Formel

$$m'(\mu) = (74\mu + 18)[g] \quad (0 \leq \mu \leq 1) \quad (5c)$$

gegeben. Das Molgewicht M' der Fluoreszein-Moleküle im Wasser-Glyzerin-Gemisch mit ihren Solvathüllen beträgt nach Messungen von MARINESCO [12] $M' = 538$ g.

Für einkomponentige Flüssigkeiten kann der Radius r der Flüssigkeitsmoleküle mittels der Formel für dichteste Kugelpackungen

$$r = 0,663 \sqrt[3]{V} = 0,663 \sqrt[3]{\frac{m'}{d}} \quad (5d)$$

berechnet werden [13]; wird das Molvolumen V der Flüssigkeit in cm^3 , das Molgewicht m' in g und die Dichte d in gcm^{-3} angeben, so ergibt sich r in Å. Da die Radien des Wasser- und des Glyzerinmoleküls (1,74 bzw. 2,78 Å) nicht stark abweichen, und die Volumenabnahme beim Mischen des Wassers mit Glyzerin weniger als 0,5% beträgt, ist es berechtigt anzunehmen, daß (5d) näherungsweise auch für Wasser-Glyzerin-Gemische angewendet werden darf. Ebenfalls mit der

Formel $R = 0,663 \sqrt[3]{V}$ und Benützung der MARINESCOSchen Angaben [12] über V kann der Radius R der solvatierten Fluoreszein-Moleküle im Wasser-Glyzerin-Gemisch berechnet werden; dieser ist, ähnlich wie M' , von dem Molbruch μ unabhängig und beträgt 5,2 Å. Die Abklingzeit τ^* ist nach Messungen von KOZMA und Mitarbeitern [17] im untersuchten System — ebenfalls vom Molbruch μ unabhängig — 5,05 nsec.

Der Zusammenhang (5b) geht mit Benützung von (5c) und (5d) und der erwähnten Meßergebnisse für Wasser-Glyzerin-Gemische — wenn wir statt d und D die im CGS-System gültige Zahlenwerte d' und D' einsetzen — in folgende Gleichung über

$$\tau^3 = C_0 \frac{74\mu + 18}{538} \cdot \frac{\left(0,663 \sqrt[3]{\frac{74\mu + 18}{d'}}\right)^2}{5,2^2} \cdot \frac{1,09(5,05 \cdot 10^{-9})^2}{D'} [\text{sec}^3]. \quad (5e)$$

D' kann aus der Gl. (2) mit Benützung von (1) in Kenntnis der unmittelbar meßbaren Grössen τ^* und p , sowie des einfach bestimmbar p_0 mit der erwähnten Annäherung bestimmt werden. Die Dichte d ist einfach meßbar.

Die konstante C_0 in (5e) kann mit Benützung des Umstandes bestimmt werden, daß für Wasser von 30°C nach Messungen von SAXTON [19] $\tau = 9,5 \cdot 10^{-12}$ sec beträgt, $d' \approx 1$ und nach unseren Polarisationsmessungen $D' = 1,08 \cdot 10^9$ ist. So ergibt sich $C_0 = 8,95 \cdot 10^{-6}$ und damit für (5e) (nach Durchführung der numerischen Rechnungen) folgende Form:

$$\tau = 1,96 \cdot 10^{-9} (74\mu + 18)^{\frac{5}{9}} \cdot d'^{-\frac{2}{9}} \cdot D'^{-\frac{1}{3}} [\text{sec}]. \quad (5f)$$

Meßergebnisse und Diskussion

Es wurde eine Reihe von Glycerin Wasser—Gemischen mit Molbrüchen zwischen 0 und 1,0 und 1% NaOH als Zusatzstoff untersucht. Als lumineszierender Stoff wurde Fluoreszein gewählt. Die Farbstoffkonzentration unserer Lösungen betrug $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Der Polarisationsgrad der Lumineszenz der Lösungen wurde mit dem in [14] beschriebenen Apparat bei $(30 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ gemessen und der wahre Polarisationsgrad auf Grund von [15] bzw. [16] bestimmt. Die Viskosität wurde mit einem Höpplerschen Viskosimeter gemessen, die Oberflächenspannung aus der Kapillarsteigung bestimmt. Alle Messungen wurden bei normalem Luftdruck durchgeführt. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde $\lg \eta/T$ als Funktion der Temperatur im Temperaturgebiet von 303°K bis 313°K als linear betrachtet, was einen Fehler von etwa 2% mit sich brachte.

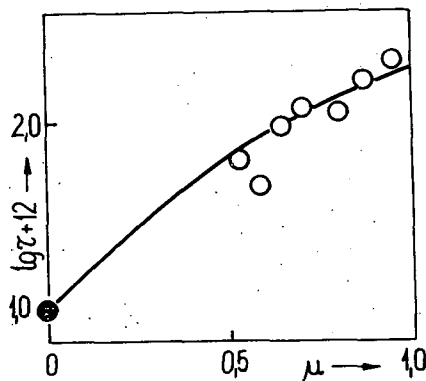


Fig. 2

Die Tabelle enthält die Meßresultate, die zur Bestimmung der Relaxationszeit auf Grund von (5f) nötigen sowie die in den Berechnungen der Schlußbemerkung benützten Daten. In Fig. 2 stellt die ausgezogene Linie $\lg \tau$ als Funktion des Molbruches dar. Diese Funktion ist in dem Intervall $0 \leq \mu \leq 1$ annähernd linear. Dieses Ergebnis ist auch dadurch unterstützt, daß $\lg \tau$ als Funktion des Molbruches nach MC DUFFIES Messungen bei $-19,5; -15,4$ und -7°C im Molbruchintervall von 0,55 bis 0,95 linear gefunden wurde (18); die aus den MC DUFFIESchen Ergebnissen für 30°C extrapolierten dielektrischen Relaxationszeiten (in Fig. 2 mit O bezeichnet) stimmen mit den von uns bestimmten gut überein.

Schlußbemerkung

Vom Standpunkte der Leerstellentheorie läßt sich ein Modell der Rotation, bei dem das lumineszierende Molekül selbst in eine in seiner Nachbarschaft entstehende Leerstelle rollt bzw. rutscht, schwer vorstellen, da in diesem Falle der Radius der Leerstelle $q' = R \gg q$ sein sollte; die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Leerstelle von solchem Radius ist aber sehr klein. Wird nämlich eine Boltzmannsche Verteilung der Leerstellenradien angenommen (d. h. $q_1/q_2 = \exp [-(U_q - U_{q'})/kT]$, wo q_1 die Wahrscheinlichkeit des Entstehens einer Leerstelle vom wahrscheinlichsten Radius q , q_2 diejenige des Entstehens einer solchen mit dem Radius $q' = R$ bedeutet) so beträgt z. B. für Wasser bei 303°K und 1 atm Druck $q_1/q_2 = 3300$; für Glycerin bzw. ein Glycerin—Wasser—Gemisch mit dem Molbruch 0,9 unter ähnlichen Umständen $q_1/q_2 = 6,7$; bzw. 52.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. A. BUDÓ, Direktor des Institutes, sowie den Herren Professoren I. KETSKEMÉTY und L. SZALAY für ihr ständiges Interesse während der Arbeit und fördernde Bemerkungen zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Tabelle

μ	η [cp]				δ (303 °K) dyn/cm	$1/p$ (303 °K)	d' (303 °K) g/cm ³	$U \cdot 10^{13}$ erg Partikel	$\varrho \cdot 10^8$ cm	$r \cdot 10^8$ cm	$D \cdot 10^{-8}$ sec ⁻¹	$\tau \cdot 10^{12}$ sec	$\lg \tau +$ + 12
	303 °K	313 °K	323 °K	333 °K									
0,0	0,802	0,650	0,550	0,470	72,0	68,9	0,997	2,89	1,79	1,74	1080	9,53	0,98
0,1	2,33	1,80	1,43	1,18	66,5	29,4	1,08	3,66	2,18	1,85	412	15,6	1,19
0,2	4,98	3,64	2,80	2,25	64,5	13,2	1,13	4,84	2,44	1,95	175	23,7	1,36
0,3	12,2	8,35	6,92	4,42	63,2	6,82	1,17	5,63	2,66	2,05	71,1	35,6	1,55
0,4	24,7	15,8	10,6	7,35	62,8	4,58	1,19	6,62	2,89	2,15	35,1	49,4	1,69
0,5	44,7	27,3	17,5	11,9	62,0	3,59	1,21	7,32	3,06	2,26	19,3	64,9	1,81
0,6	82,4	43,3	28,7	19,0	61,6	3,04	1,22	8,20	3,25	2,36	10,5	85,1	1,93
0,7	137	74,1	43,6	27,8	61,5	2,79	1,23	8,89	3,39	2,47	6,38	106	2,03
0,8	222	115	64,7	39,3	61,5	2,63	1,24	9,50	3,54	2,57	3,90	133	2,12
0,9	341	171	92,4	54,9	61,4	2,55	1,25	10,0	3,60	2,67	2,50	162	2,21
1,0	514	252	132	75,4	60,4	2,50	1,25	10,4	3,70	2,78	1,68	194	2,29

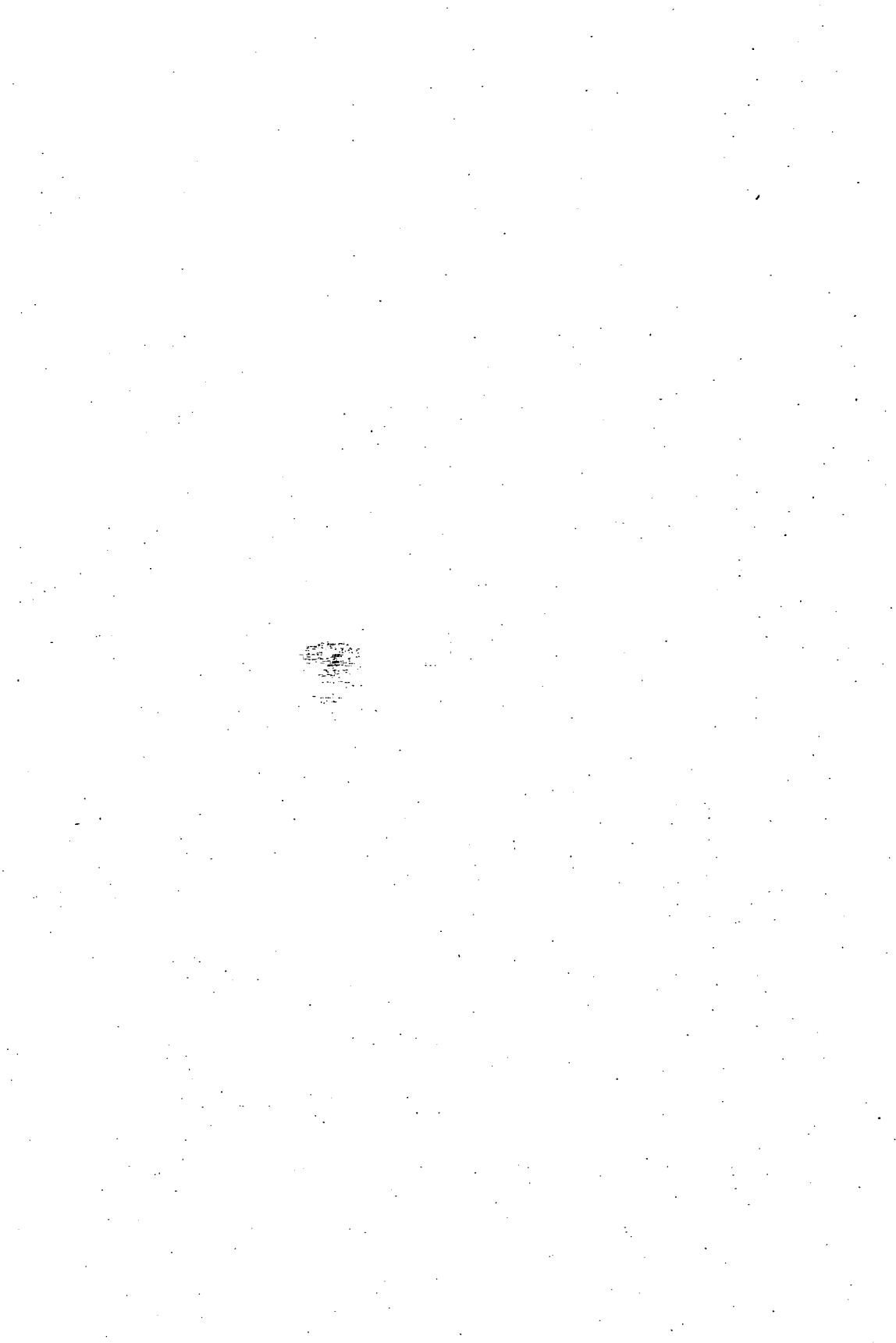
Literatur

- [1] *Lewschin, W. L.*: Fotolumineszenzija shidkikh i tverdoch weschtschestw. (Gostechisdat, Moskwa—Leningrad, 1951).
- [2] *Perrin, F.*: J. Phys. et le Radium 7, 12 (1926).
- [3] *Szalay, L., L. Szöllösy*: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 3 (1964).
- [4] *Memming, R.*: Z. Phys. Chem. 28, 168 (1961).
- [5] *Głowacki, J.*: Ann. Phys. 7. Folge, 14, 53 (1964).
- [6] *Tombácz, E., L. Vize, L. Szalay*: International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [7] *Heldt, J.*: Acta Phys. Polon. 30, 3 (1966).
- [8] *Perrin, F.*: Ann. de Physique 12, 13 (1929).
- [9] *Frenkel, J. I.*: Kinetische Theorie der Flüssigkeiten (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957).
- [10] *Skaniawski, G. I.*: Physika Dielektrikow (Gostechisdat, Moskwa—Leningrad, 1949).
- [11] *Flügge, S.*: Handbuch der Physik (Springer, Berlin, Bd. 10, 1960), S. 12.
- [12] *Marinesco, N. S.*: J. Chim. Physique 24, 593 (1927).
- [13] *Geiger, H., Scheel, K.*: Handbuch der Physik (Springer, Berlin, Bd. 22, 1926), S. 435.
- [14] *Ketskéméty, I., L. Gargya, E. Salkovits*: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).
- [15] *Budó, Á., I. Ketskéméty, E. Salkovits, L. Gargya*: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [16] *Gáti, L., L. Szalay*: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 90 (1958).
- [17] *Kozma, L., L. Szalay, J. Hevesi*: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 67 (1964).
- [18] *McDuffie, G. E.*: J. Chem. Phys. 37, 239 (1962).
- [19] *Saxton, J. A.*: Proc. Roy. Soc. A213, 473 (1952).

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ СВЕТЕ ТЕОРИИ ДЫРКИ РАСТВОРОВ

Л. Визэ

В работе показано, что исследования вращательной деполаризации растворов позволяют изучение некоторых структурных вопросов жидкостей. Определены параметры Френкеля смесей, содержащих воды и глицерина и с помощью простого модели исследовали механизм вращательного движения молекул жидкостей. На основе этого механизма в зависимости от молярного соотношения, получен хороший результат для времени диэлектрической релаксации исследованных растворителей до значения неизвестного постоянного множителя.



ÜBER DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT VON POLYKRISTALLINEM SELEN MIT BROM—ZUSATZ

Von L. GOMBAY, J. KISPÉTER und J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. November, 1967)

Der Dunkel- und Photostrom, sowie die spektrale Verteilung des letzteren wurde in reinem und mit Brom dotiertem polykristallinem Selen bei verschiedenen Feldstärken und Belichtungsintensitäten gemessen. Das Ohmsche Gesetz erwies sich weder für Reinselen noch für die dotierten Selenschichten gültig. Dunkel- und Photostrom sind keine monotone Funktionen der Bromkonzentrationen und beide zeigen Extremwerte bei denselben Konzentrationen. Bei unzerlegtem Licht ist der Photostrom der Kubikwurzel der Belichtungsintensität proportional. Nach vorhergehendem Dunkelstrom war der Photostrom größer; bei Reinselen ergab sich im Bereiche der Grundgitterabsorption ein negativer Photostrom, was durch das „Potentialbarrier—Hopping—Modell“ erklärt werden kann.

Einleitung

Selen war der erste bekannte Photoleiter (1), doch stehen uns über die Photoleitfähigkeit des polykristallinen Selens noch immer verhältnismäßig wenige exakte Daten zur Verfügung. Das ist dem Umstande zuzuschreiben, daß das Selen sehr verwickelte Eigenschaften besitzt, die durch die in der praktischen Anwendung meistens gebrauchte doppelte Dotierung sowie durch das Tempern mit verschiedener Zeitdauer und bei verschiedener Temperatur, sowie durch die elektrische Formierung noch weiter kompliziert werden.

In der letzten Zeit haben wir Versuche zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften des in der Praxis verwendeten doppelt dotierten Selens (2), über das Kristallisieren einer aufgedampften, mit Brom dotierten Selenschicht (3), sowie zur Klärung der Grenzen der elektrischen Formierung (4) und des Vortemperns (5) durchgeführt. Als Ergänzung dieser Versuche wurde in gegenwärtiger Arbeit die Photoleitfähigkeit einer mit Brom dotierten Selenschicht von ähnlicher Zusammensetzung und Dimensionen bestimmt.

Experimentelles

Mit Rücksicht auf das Gesagte wurde die auf eine Quarzplatte aufgedampfte Selenschicht von $16 \times 5 \times 0,05 \text{ mm}^3$ bei 210°C in die hexagonale Modifikation übergeführt, dann die Goldelektroden in 16 mm Abstand aufgedampft. Die Bromkonzentration, d. h. die Anzahl der Bromatome je Selenatom, im Selen von Reinheitsgrade 99,995% wurde von 0,014 bis 0,14 geändert. Zur Belichtung diente eine 90 W Wolfram-Spirallampe, dessen Lichtstärke bei unzerlegtem Licht mittels eines Graukeils mit 30 Stufen in drei Größenordnungen variiert werden konnte, während

zur monochromatischen Belichtung ein Zeissches Spiegelmonochromator Typ SPM 1 benützt wurde. Die Spaltbreite wurde in dem benützten Wellenlängengebiet von 400—1000 nm derart gewählt, daß die durchgelassene Bandbreite $\Delta\lambda$ bei allen Wellenlängen etwa 6 nm betrug. Der Strom wurde mit einem Clamman und Grahnert-schen Gleichstrommeßverstärker Typ MV4/10 von 17 M Ω Eingangswiderstand

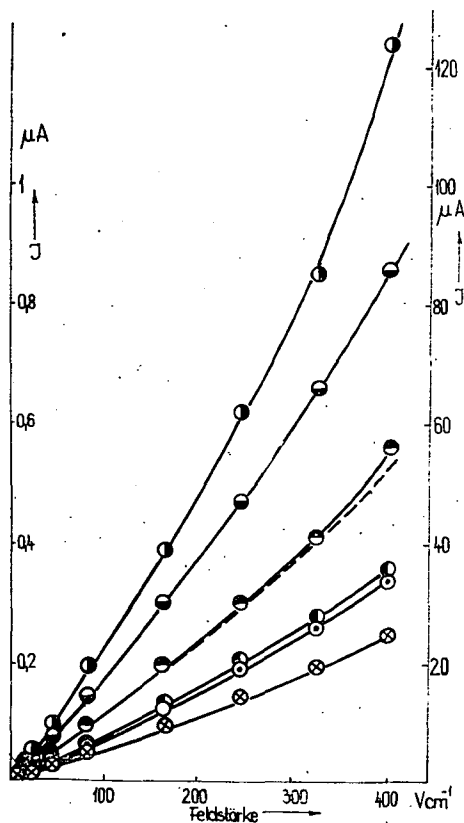


Fig. 1. Spannungsabhängigkeit des Dunkelstromes von Selenschichten mit verschiedenen Brom-Konzentrationen (Die strichlinie zeichnet Konzentration 0,00, sonst wie in Fig. 3)

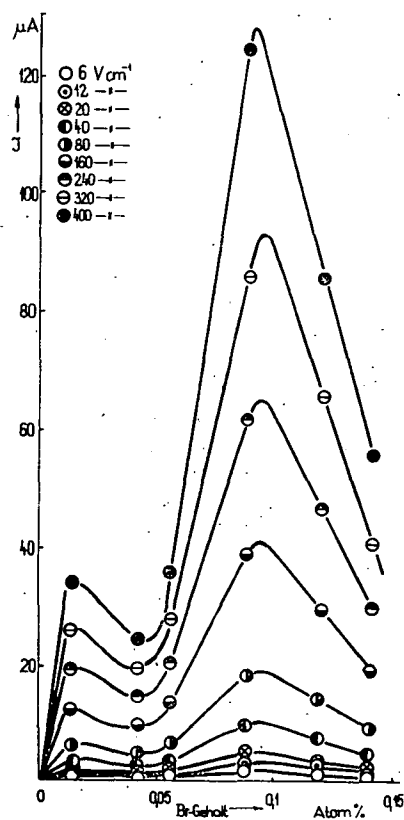


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit des Dunkelstromes von Selenschichten mit Brom-Zusatz bei verschiedenen Feldstärken

gemessen und der Photostrom auf 0,2 mm Spaltbreite bezogen. Der Dunkelstrom, der den Photostrom um mehrere Größenordnungen übertraf, wurde bei der Messung des Photostromes kompensiert. Der Photostrom blieb aber auch bei konstanter Belichtung nicht konstant, sondern nahm monoton zu; die Sättigung des Photostromes war mit unseren Proben — im Gegensatz zu den Resultaten anderer Forscher (6) — auch in einer halben Stunde nicht zu erreichen; der Anfangszustand wurde im Dunkeln erst nach 24 Stunden erreicht. Da der Grund dieses Benehmens im

„Sekundärstrom“ zu suchen ist, dessen Stärke mit der Belichtung wächst, war die letztere auf eine — auch mit Rücksicht auf die Einstellzeit des Meßinstrumentes noch zulässige — möglichst minimale Dauer zu beschränken. Deshalb wurde als Belichtungsdauer einheitlich 3 s gewählt und mit einem automatischen Schalter verwirklicht. Dadurch war zu erreichen, daß jede Messung in demselben Zustande begann.

Meßergebnisse und Diskussion

Fig. 1 zeigt den Dunkelstrom als Funktion der Feldstärke für verschiedene Konzentrationen der Dotierung. Aus der Figur ist ersichtlich, daß der Dunkelstrom des absichtlich nicht dotierten „Reinselens“ sowie der Selschichten mit verschiedener Brom-Konzentration dem Ohmschen Gesetze nicht gehorcht und die Leitfähigkeit mit steigender Brom-Konzentration nicht monoton wächst, was mit den Feststellungen anderer Autoren übereinstimmt (7). Der Dunkelstrom des Reinselens ist um zwei Größenordnungen kleiner (s. die linke Koordinatenskalen in Fig. 1), als der des Sels mit der von uns angewendeten kleinsten Dotierung (0,014). Die Leitfähigkeit des letzteren betrug nur die Hälfte der von uns gefundenen höchsten Leitfähigkeit, die bei Proben von 0,095 Konzentration gemessen wurde. Diese Zusammenhänge für den Dunkelstrom sind bei allen angewendeten Feldstärken ($6\text{--}400\text{ V cm}^{-1}$) gültig.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Dunkelstromes tritt in Fig. 2 noch klarer hervor. Hier sind zwei Maxima zu finden, das kleinere bei der Konzentration 0,015, das größere bei 0,095. Außer der Konzentration der Dotierung spielt auch die Wärmebehandlung der Proben eine wichtige Rolle im Zustandekommen des Dunkelstromes.

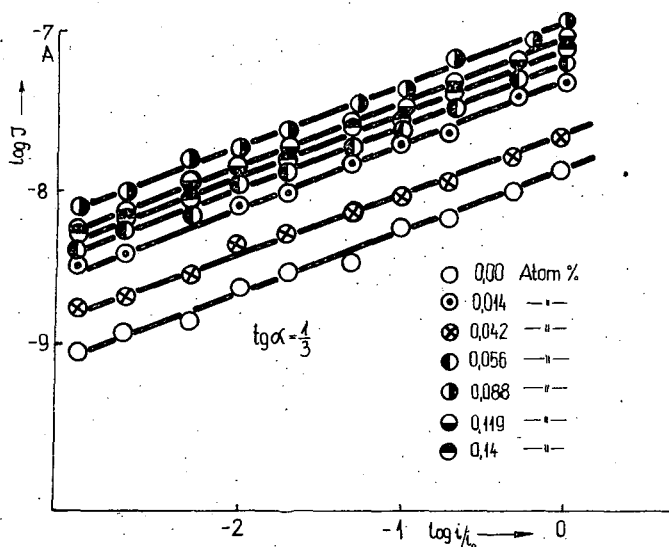


Fig. 3. Abhängigkeit des Selen-Photostromes von der Belichtungsintensität in unzerlegtem Licht bei verschiedenen Brom-Konzentrationen (Statt $\log i/i_0$ lies $\log i/1000 i_0$)

Der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Photostromes in unzerlegtem Licht und der Belichtungsintensität ist in Fig. 3 für verschiedene Konzentrationen dargestellt. Vom Meßfehler abgesehen ist dieser Zusammenhang linear, und wenn der Photostrom mit I , die einfallende Lichtintensität mit i bezeichnet wird, so ist für alle benützten Konzentrationen

$$I = ci^{1/3}$$

gültig, worin die Konstante c eine nichtmonotone Funktion der Dotierungskonzentration ist.

Wenn der Photostrom für alle benützten Belichtungsintensitäten als Funktion der Dotierung dargestellt wird, erhalten wir Fig. 4, aus der klar ersichtlich ist, daß der Photostrom bei derselben Lichtintensität sich mit der Brom-Konzentration nicht monoton ändert. Ein Vergleich mit Fig. 2 zeigt, daß die Extremwerte des Photostromes bei denselben Konzentrationen auftreten, wie die des Dunkelstromes, d.h. Dunkel- und Photostrom ändern sich mit der Dotierung in gleicher Weise. Das bedeutet, daß sich in unseren die maximalen Ströme liefernden Proben verhältnismäßig günstige Zentren ausbilden, die bei allen in den Versuchen benützten Feldstärken und Lichtintensitäten maximale Dunkel- bzw. Photoströme erzeugen. Die Maxima sind bei höherer Konzentration größer, als die bei kleinerer Konzentration. Das Ver-

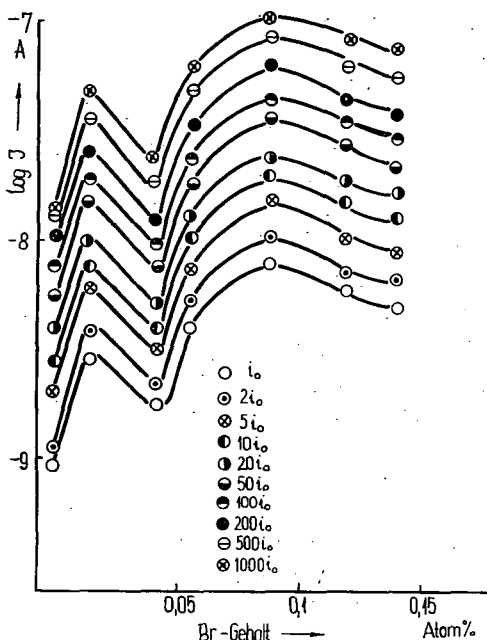


Fig. 4. Abhängigkeit des Photostromes von der Brom-Konzentration der Selschichten in unzerlegtem Licht bei verschiedenen Belichtungsintensitäten

hältnis ihrer Werte ist für Dunkelstrom $\approx 3,5$, für Photostrom $\approx 2,5$.

Fig. 5 A bis G zeigen die spektrale Verteilung des Photostromes, und zwar Fig. 5A für Reinselen, Fig. 5 B bis G für unsere Proben in der Reihenfolge der zunehmenden Brom-Dotierung. In allen Figuren stellen die Kurven a die sofort nach dem Anlegen der Spannung gemessenen Photoströme dar, die Kurven b die Photoströme nach 24 stündigem Dunkelstrom, die Kurven c die stabilisierten Photostromwerte nach siebentägigem Dunkelstrom. Aus allen Figuren ist ersichtlich, daß die erste Photostrommessung bei allen Konzentrationen kleinere Werte ergab, als die nach dem vorhergehenden Dunkelstrom gemessenen. Im langwelligen Gebiet konnten sogar bei der ersten Photostrommessung keine gut bestimmbareren Messwerte erhalten werden. Der Unterschied zwischen den stabilisierten und den bei der sofortigen Messung erhaltenen Photostromwerten war in dem die maximalen Stromwerte erzeugenden Wellengebiet der Belichtung am kleinsten. Der auffallendste Unterschied in der spektralen Verteilung des Photostromes zeigte sich bei dem

Reinselen; hier ergaben sich nämlich im stationären Zustande im kurzwelligen Gebiet unter 600 nm negative Photoströme (I_-).

Diese Meßergebnisse lassen sich in folgender Weise erklären. Während des Dunkelstromes wird ein bedeutender Anteil der Haftstellen mit Ladungsträgern

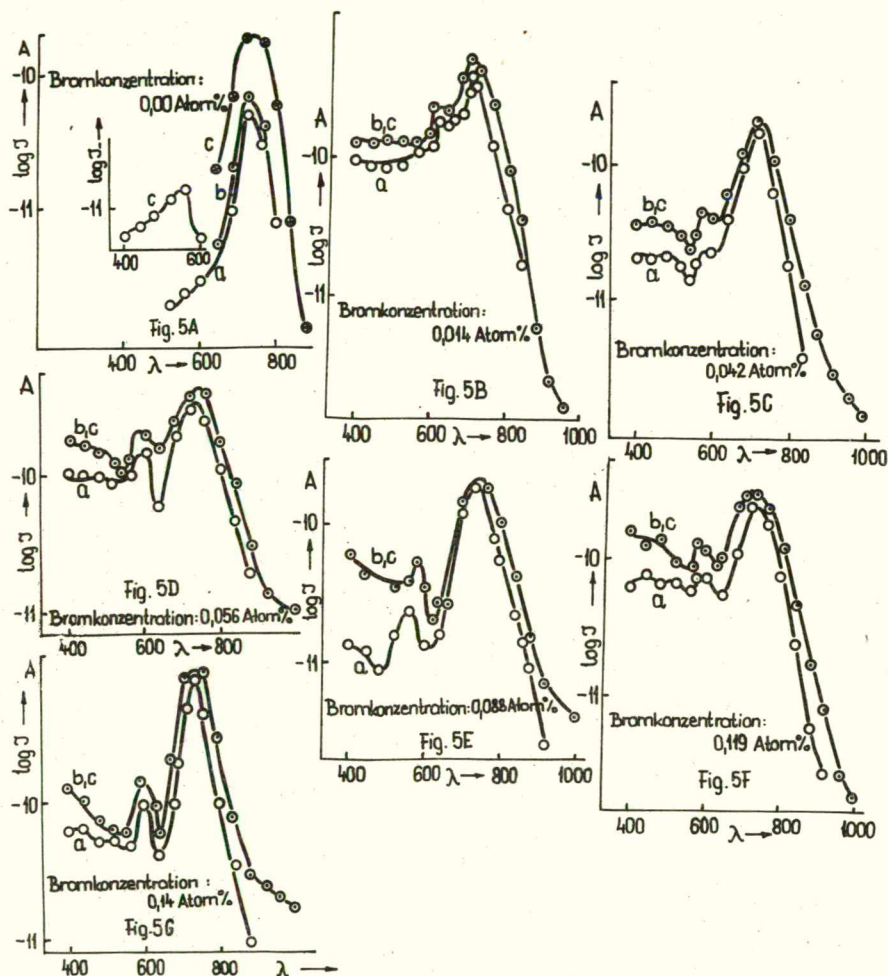


Fig. 5. Spektrale Verteilung des Photostromes von Selschichten mit verschiedener Bromdotierung in der Reihenfolge der Bromkonzentrationen (Fig. 5A: 0,00, Fig. 5B: 0,014, Fig. 5C: 0,042, Fig. 5D: 0,056, Fig. 5E: 0,088, Fig. 5F: 0,119, Fig. 5G: 0,14)

aufgefüllt, und so können weniger weitere auf Einwirkung der Lichtabsorption freiwerdende Ladungsträger eingefangen werden; deshalb wird der Photostrom nach dem vorhergehenden Dunkelstrom größer als vorher. In dem langwelligen Bereich werden die mit sehr kleiner Energie freigegebenen Ladungsträger durch

die leeren Haftstellen sämtlich eingefangen, ohne vorhergehendem Dunkelstrom kann hier daher kein Photostrom gemessen werden. Im kurzwelligen Bereich werden zwar die mit größerer Energie freiwerdenden Ladungsträger von den Haftstellen weniger eingefangen, trotzdem sind die experimentell erhaltenen verhältnismäßig großen Unterschiede und der negative Photostrom durch das „Potentialbarrier-Hopping-Modell“ (8) gut zu deuten, wenn angenommen wird, daß die Potentialbarriere im Bereich zwischen den Kornbegrenzungen durch die Lichtabsorption derart geändert wird, daß sie durch die Defektelektronen schwerer zu bewältigen ist und die Potentialmulden zwischen den Kornbegrenzungen für einige Defektelektronen sogar zu Haftstellen werden. Wird aber die Reinselenschicht im Gebiete der Grundgitterabsorption belichtet, so verbraucht, der Hüpfprozeß bei der angeregten Potentialbarriere im Bereiche zwischen den Kornbegrenzungen so viel Energie, daß eine größere Anzahl von Ladungsträgern eingefangen wird, als die der freigegebenen Defektelektronen, und deshalb ein negativer Photostrom entsteht.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Smith, W.: Am. J. Sci. **5**, 301 (1873).
- [2] Gombay, L., J. Gyulai, J. Kispéter, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 30 (1962).
- [3] Kispéter, J., L. Gombay, J. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 27 (1966).
- [4] Kispéter, J., J. Lang, L. Gombay: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 85 (1964).
- [5] Lang, J., J. Kispéter, L. Gombay: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 103 (1966).
- [6] Polke, M., G. Storch, F. Stöckmann: Z. Phys. **154**, 51 (1959).
- [7] Plessner, K. W.: Proc. Phys. Soc. Sec. B **64**, 671 (1951). Nasledov, D. N., B. V. Sokolov: Sh. tech. Fis. **28**, 704 (1958).
- [8] Eggert, H.: Z. Naturforschg. **21a**, 658 (1966).

О ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ БРОМА

Л. Гомбай, И. Кишпетер и Я. Ланг

В зависимости от различных сил электрического поля и интенсивности света, а также от спектрального распределения, измерились темный ток и фототок микрокристаллического селена, добавленного с бромом. Закон Ома не действителен ни для одного. Темный ток и фототок не являются монотонной функцией концентрации брома и предельные значения в обоих случаях одинаковы. Фототок пропорциональный кубическому корню интенсивности неразложенного света. После предварительного темного тока увеличился фототок и при чистом слое селена в области обсорпции решетки основания создался отрицательный фототок, который объясняется „Потенциалбарьер—Гоппинг моделем“.

THE GAMMA—RAY—INDUCED RADIOLYSIS OF PROPIONALDEHYDE IN THE LIQUID PHASE

By M. TÖLGYESI and F. MÁRTA

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received November 30, 1967)

The gamma-ray-induced decomposition of propionaldehyde has been investigated. Products formed during the decomposition and their G-values were determined. To obtain more information about the role of the secondary processes of the radiolysis, the following factors were also investigated: (a) changes in the G-values of the products as a function of dose intensity, (b) concentration of the initial substance, (c) time of irradiation, and (d) the inhibiting effect of iodine and nitric oxide.

On the basis of experimental results it could be established that the decomposition takes place according to a chain mechanism, where, in certain steps, free radicals are involved. Increasing the dose, the role of the elementary steps involving free radicals becomes more dominant than that of the molecular steps.

Introduction

One of the fundamental problems in radiation chemistry is the elucidation of the role of primary processes in the determination of the mechanism of a given process. Some authors suggest the possibility of an ionic mechanism, according to others, however, it is the free radical mechanism that dominates. On the basis of recent results [1, 2, 3] the products obtained in the radiolysis of organic compounds were identical both qualitatively and near-quantitatively with those produced by photolysis. As is well known, the classical free radical reactions can be brought about also by irradiation and the effect of the inhibitors on these reactions is also similar in most cases.

In this laboratory the thermal decomposition and photolysis of several organic compounds have been studied. In connection with these investigations the radiolysis of propionaldehyde has been studied in the liquid phase in the presence and absence of nitric oxide and iodine as radical scavengers. The main purpose of these experiments was to get information about the role of free radicals produced by the radiolysis as well as to find out which elementary steps they are involved in. The result of these experiments is summarized in the present paper.

Experimental

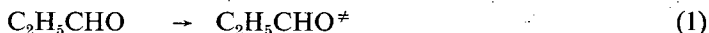
Propionaldehyde was separated from impurities by subjecting it to repeated fractionated distillation under vacuum at low temperature. The purity of the propionaldehyde obtained in this manner was checked by gas chromatography. The pure propionaldehyde was introduced into a bottle kept in a dark place under vacuum. For the purpose of irradiation a given amount of propionaldehyde was transported from this container to the sample tubes, sealed off and kept at the temperature

of liquid air. When a gaseous radical scavenger was used the gas was let in at the appropriate pressure before sealing the sample tube containing the propionaldehyde. For the irradiation of the samples a 353 curie ^{60}Co source was used. The effect of the doses was determined by the method of FRICKE [4] and it varied between $1-3,7 \cdot 10^5$ rad/h.

Having irradiated the samples, they were opened under vacuum and the gaseous products were separated from the liquid ones by means of a Toepler pump at -110°C . The gas analysis was carried out at 50°C by a Carlo Erba Fractovap gas chromatograph Mod. C, fitted with a thermal conductivity detector, using a column filled with silica gel and Helium as carrier gas. The liquid products were analysed at 80°C using a flame ionization detector and a column filled with Polyethyleneglycol supported on fire brick, and nitrogen as carrier gas.

Results

Experiments carried out so far by different authors in connection with the radiolysis of aldehyde were chiefly concerned with the determination of the main products only. PATRICK and BURTON [5], investigating the radiolysis of propionaldehyde, found carbon monoxide, ethane, and hydrogen as main products. On the basis of the products formed, they concluded that the mechanism of the radiolysis of propionaldehyde is essentially the same as that of its photochemical decomposition. They assumed, on the basis of works carried out by others [6, 7, 8, 9, 10], that the primary steps in this process are the formation of different excited molecules,



being able to decompose in various ways



This assumption was also supported later by KERR [11, 12].

On the basis of the investigations of these authors the role of the elementary steps involving radicals could not exactly be determined. Therefore, during the experiments carried out in our laboratory we tried to determine all the other possible products besides the primary ones; thus, in addition to carbon monoxide, ethane, hydrogen as main gaseous products the presence of trace amounts of methane, ethylene propane and butane could be observed. Regarding other products in the liquid phase, formaldehyde, acetaldehyde, methyl-ethyl ketone, diethyl ketone, iso-butyl alcohol, iso-amyl alcohol and polymer products could be identified. In our experiments only the following products were analysed quantitatively: carbon monoxide, ethane, hydrogen, ethylene, methyl-ethyl ketone, diethyl ketone, iso-butyl alcohol and iso-amyl alcohol. The other products could be determined

only qualitatively because of the small conversion. The quantitative determination of methane was difficult due to the high yield of carbon monoxide present.

Changes in the G-values of the main products have been plotted against doses applied. The results can be seen in Fig. 1 and Fig. 2, as well as in Table I.

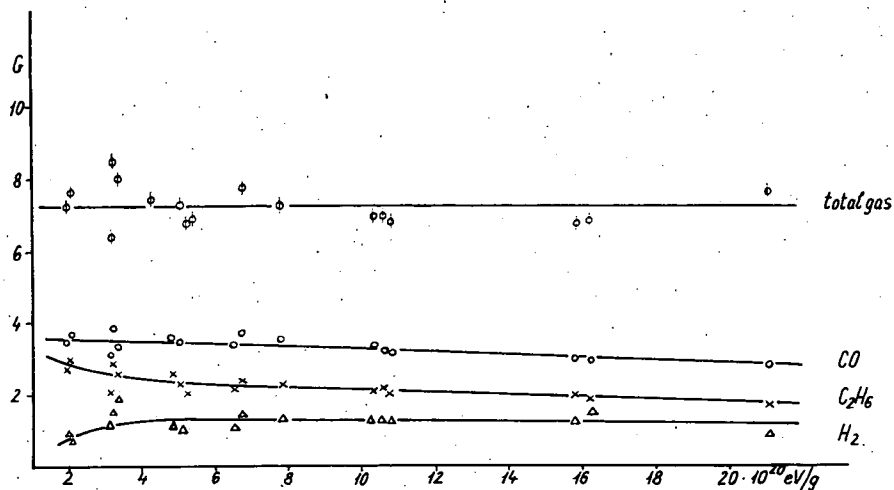


Fig. 1. Changes in the G-values of the total gas-, and the main gaseous products as a function of doses applied

The G-value of the total gaseous products as a function of dose does not seem to show any change within experimental error. Concerning the changes in the G-values of the various products shown in Fig. 1 and Fig. 2 the following can be

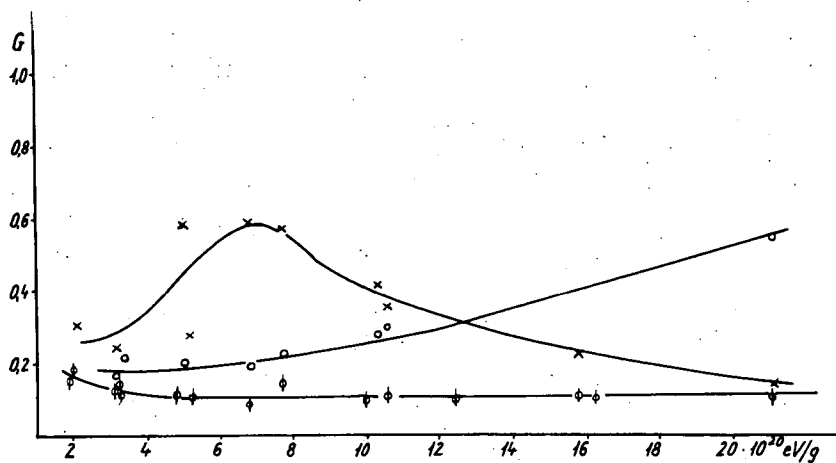


Fig. 2. Changes in the G-values of the main liquid products (methyl ketone (○), iso-butanol (×)), and those of C₂H₄ (∅) as a function of doses

Table I
G-Values of products at different doses

Dose in eV/g	G-Values/number of molecules formed (100eV absorbed)					
	CO	C ₂ H ₆	H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	total gas
1,928 · 10 ²⁰	3,477	2,700	0,932	0,153	not anal.	7,263
2,003 · 10 ²⁰	3,640	2,995	0,762	0,187	not anal.	7,568
3,180 · 10 ²⁰	3,020	1,978	1,170	0,127	not anal.	7,586
3,260 · 10 ²⁰	3,372	2,568	1,128	0,114	not anal.	7,382
4,817 · 10 ²⁰	3,614	2,582	1,125	0,116	not anal.	7,438
5,004 · 10 ²⁰	3,433	2,273	1,042	0,086	not anal.	7,219
6,477 · 10 ²⁰	3,534	2,148	0,825	0,068	not anal.	6,394
6,677 · 10 ²⁰	3,880	2,400	1,584	0,071	not anal.	7,936
7,718 · 10 ²⁰	3,549	2,295	1,365	0,158	not anal.	7,368
10,545 · 10 ²⁰	3,233	2,242	1,338	0,119	not anal.	6,932
15,818 · 10 ²⁰	2,967	2,005	1,325	0,115	not anal.	6,412
16,192 · 10 ²⁰	2,923	1,880	1,076	0,099	not anal.	6,609
21,091 · 10 ²⁰	2,845	1,635	0,691	0,096	0,316	7,728
	methyl-ethyl- -ketone	diethyl- -ketone	i-butyl- -alcohol	i-amyl- -alcohol		
2,003 · 10 ²⁰	0,614	0,016	0,971	0,063		
3,180 · 10 ²⁰	0,132	0,002	0,318	0,016		
3,210 · 10 ²⁰	0,238	0,002	0,236	0,016		
5,004 · 10 ²⁰	0,206	0,003	0,617	0,002		
5,148 · 10 ²⁰	0,494	0,003	0,263	0,021		
6,677 · 10 ²⁰	0,257	0,005	0,656	0,037		
7,718 · 10 ²⁰	0,222	0,006	0,572	0,038		
10,545 · 10 ²⁰	0,308	0,009	0,358	0,044		
15,818 · 10 ²⁰	0,416	0,011	0,220	0,050		
21,091 · 10 ²⁰	0,548	0,015	0,137	0,061		

noticed: (a) the G values of hydrogen and ethylene are nearly constant at greater dose values, while (b) carbon monoxide and ethane show only a slight decrease. This, however, is compensated, at greater doses, by the appearance of propane in an appreciable amount, which was detectable only in traces in the case of small doses.

Fig. 2 shows the changes in the G-values of the two main products, namely those of methyl ketone and iso-butanol as a function of dose. One has to mention that the changes in the G-values of diethyl ketone and iso-amyl alcohol show a similar curve to that obtained for methyl-ethyl ketone; however, their G-values are smaller by 1 and 2 orders of magnitude respectively.

Changes in the G-values of the aldehyde decomposed were also plotted against various dose intensities. These are illustrated in Fig. 3.

The G-values of the aldehyde decomposed are approximately ten-fold of what could be expected on the basis of the G-values of the products. This enormous difference can possibly be attributed to the formation of polymers of considerable amount. Polymers of various degree of polymerization of the aldehyde were found

by carrying out the analysis of the samples. Some of the light polymers could be identified by gas chromatography; the heavier ones were observed at the bottom of the sample tube in the form of white crystals. The decrease in the G-values of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ observed with the increase of dose cannot really be explained on the basis of the data obtained by the analysis of the products. This has also been observed by other authors in the radiolysis of different organic compounds and interpreted by the assumption that at higher doses the deactivation of the excited aldehyde molecule is rather considerable.

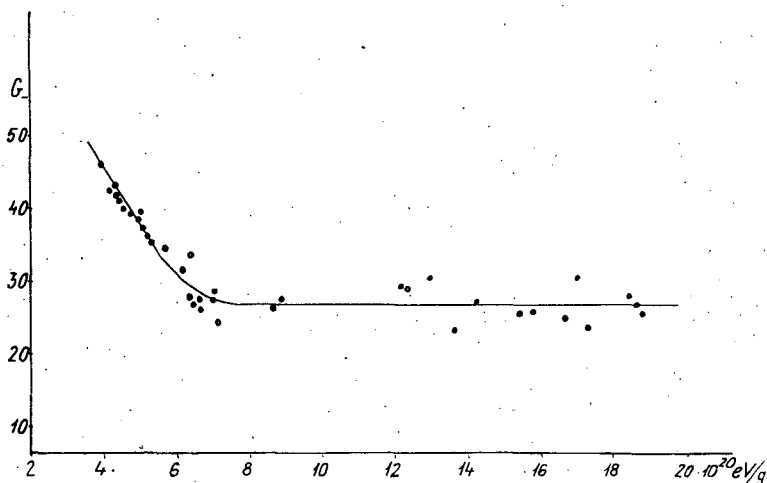


Fig. 3. Changes in the G-values of aldehyde decomposed as a function of doses

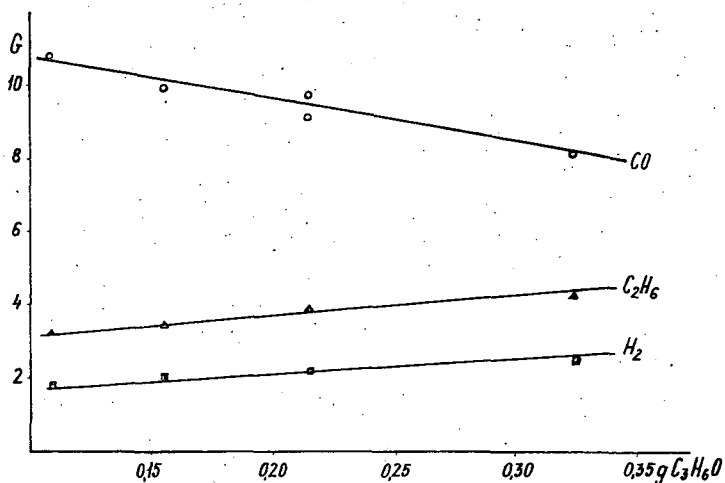


Fig. 4. Changes in the G-values of the main products as a function of initial concentration of propionaldehyde

Changes in the G-values of the products as a function of the concentration of aldehyde are shown in Fig. 4. G-values of ethane and hydrogen show a near identical increase, and this fact supports the assumption that the decomposition of propionaldehyde shows no change in quality as the concentration of aldehyde varies; it is only the number of molecules decomposed that increases proportionally, as the number of molecules absorbing the energy of irradiation increases. (see Fig. 5.)

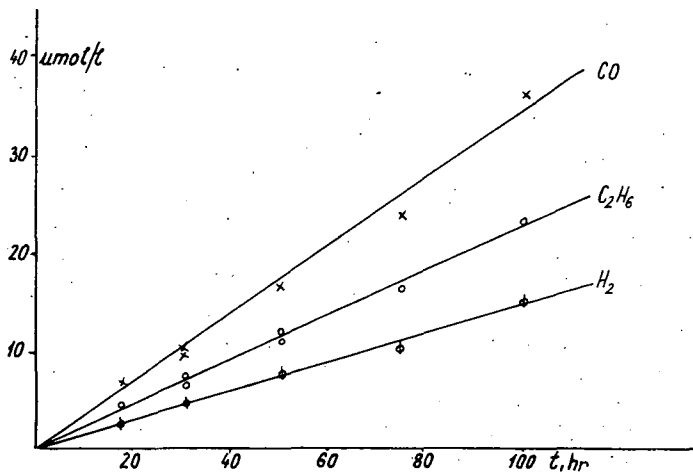
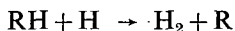


Fig. 5. Changes in the yield of the main gaseous products as a function of irradiation time (at $3,38 \cdot 10^5$ rad/hr dose intensity)

Plotting the G-values of the products against the time of irradiation the result is almost always a straight line; this is not found so only in the case of very small doses of irradiation. (See Fig. 6 and Fig. 7.) In order to explain this finding it has been assumed that, in the range of lower doses, the space distribution of the activated particles (radicals, ions, atoms) formed at the irradiation of the initial substance is more favourable from the point of view of some of the secondary reactions.

In connection with the radiolysis of hydrocarbons it is almost generally assumed that the hydrogenation of unsaturated compounds by thermal hydrogen atoms in this dose range occurs throughout the volume, not in the spurs. The other dominant elementary reaction claimed in this dose range is the abstraction of a hydrogen atom from the parent molecule



Effect of iodine on the radiolysis of propionaldehyde

The applicability of iodine as a radical scavenger is accounted for by the fact that it can easily react with free radicals without requiring any activation energy. Thus, it fundamentally alters the role of free radicals in a given process, manifesting its overall effect in inhibition. The inhibiting effect of iodine under constant total dose was investigated by altering the concentration of iodine in the range of 10^{-3} to

10^{-1} mol/l. Changes in the G-values of gaseous products as an effect of various iodine concentration can be seen in Fig. 8 and Fig. 9. Since in the presence of iodine the yield of carbon monoxide is greatly decreased, methane could also be determined quantitatively and its changes are shown in Fig. 9.

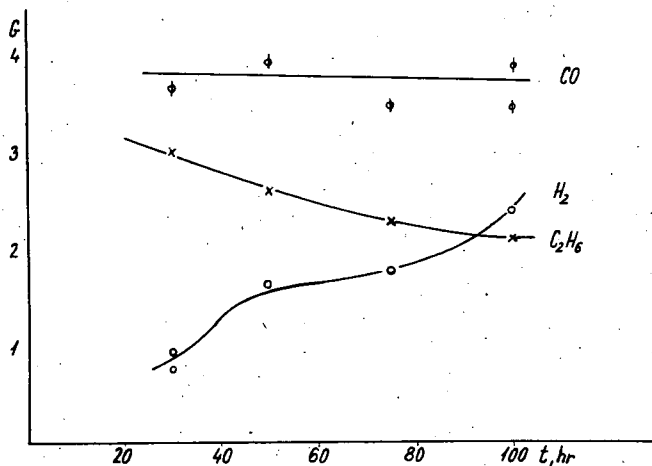


Fig. 6. Changes in the G-values of the main products as a function of irradiation time (at $1,07 \cdot 10^5$ rad/hr dose intensity)

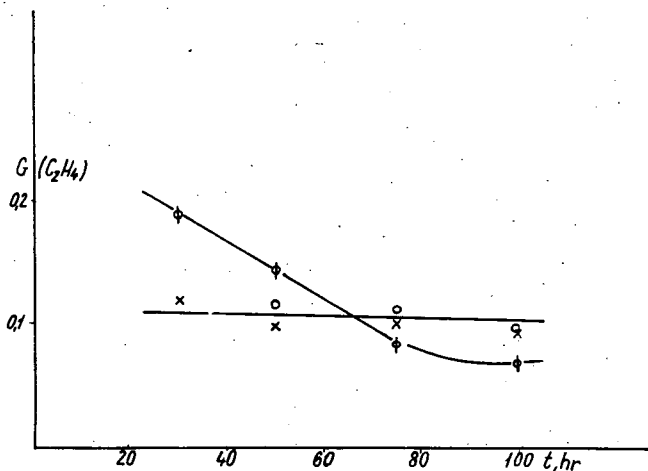


Fig. 7. Changes in the G-values of ethylene as a function of irradiation time (\emptyset : $10,7$; \circ : $1,65$; \times : $3,68 \cdot 10^5$ rad/hr dose intensity)

The inhibiting effect of iodine in the case of the radiolysis of propionaldehyde manifests itself in the fact that it can easily react with radicals R, RCO, and H,

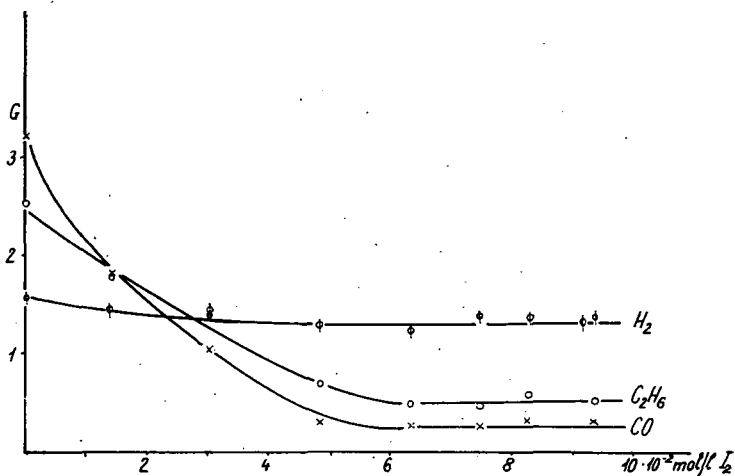
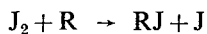


Fig. 8. Changes in the G-values of the main products as a function of the concentration of iodine

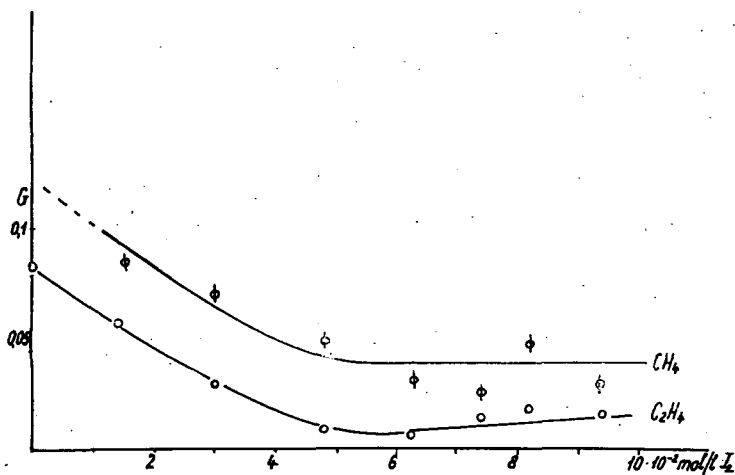
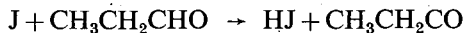


Fig. 9. Changes in the G-values of methane and ethylene as a function of the concentration of iodine

Moreover, one has to take into consideration the hydrogen atom abstraction by the iodine atoms,



From the hydrogen iodide formed it may be assumed that the formation of hydrogen is the only possible way for a reaction and thus the decrease in the yield of hydrogen is not so considerable. The iodine atom-stabilized RCO radicals of lower reactivity disappear in recombination reactions producing ketones. For the liquid products only qualitative analysis was carried out in the presence of iodine. It was observed that the yield of ketone increased considerably, while that of the other products did not change essentially.

Effect of NO on the radiolysis of propionaldehyde

By increasing the concentration of nitric oxide, the values of G of the products are decreased (see Fig. 10), since nitric oxide reacts with radicals H and R producing

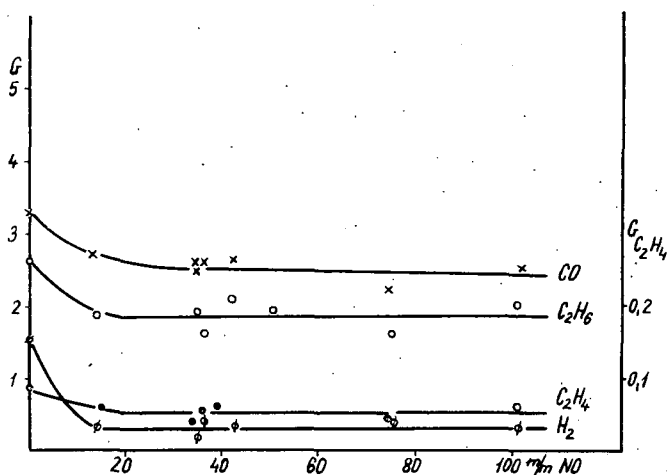


Fig. 10. Changes in the G -values of the main gaseous products as a function of the concentration of nitric oxide

HNO and RNO radicals respectively. As a result of the recombination of HNO radicals, nitrous oxide and water are formed instead of hydrogen. Consequently it can be understood why the yield of hydrogen decreases to a greater extent in this case than in the presence of iodine. RNO radicals can further produce methane, ethane by abstracting hydrogen atoms, and, therefore, no considerable decrease in the yield of these products occurs. Out of the liquid products only the polymers showed some change, namely they increased as the concentration of nitric oxide was increased. The inhibiting effect of nitric oxide is summarized in Table II.

Discussion

Gaseous products formed during the radiolysis of propionaldehyde are almost identical with those produced by thermal decomposition. A similarity can mainly be observed in connection with the main products. Ethane and carbon monoxide are the main products both in the case of radiolysis and thermal decomposition

Table II
Products of the Radiolysis of Propionaldehyde

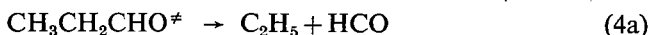
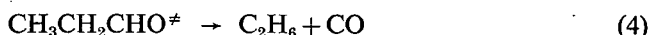
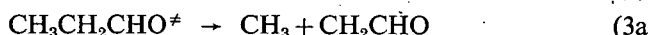
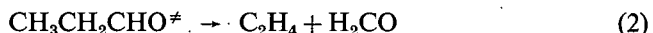
Conditions	G-Values/number of molecules formed (100eV absorbed)						
	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Pure C ₂ H ₅ CHO	1,58	3,23	0,118	2,52	0,083	0,01	0,01
C ₂ H ₅ CHO + NO	0,32	2,50	—	1,82	0,054	0,01	0,01
C ₂ H ₅ CHO + J ₂	1,36	0,28	0,036	0,557	0,028	0,01	0,01

of propionaldehyde [13]. Therefore, it can be assumed that, in the case of liquid-phase radiolysis too, the products are formed mainly in chain reactions involving free radicals. This assumption seems to be substantiated by the experimental fact that the yield of products formed showed a decrease in the presence of radical scavengers applied.

As a primary step, the formation of an excited molecule can be considered. According to the MAGEE hypothesis [14] these molecules are excited to various states of energy by the radiation

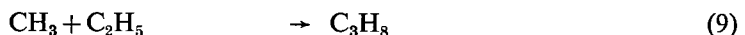
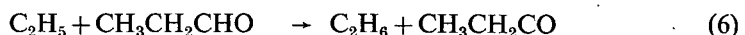
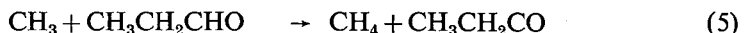


being able to decompose in different ways



On the basis of results obtained with the photolysis of propionaldehyde [7, 8] it can be established that steps (3) and (3a) as well as steps (4) and (4a) are simultaneous steps of the decomposition, having identical kinetic features, and all are to be taken into consideration. If, however, products were formed only in this way, the formation of liquid products and that of propane and butane could not be interpreted and neither could the dependence of the products on doses and the effect of the inhibitor. Therefore, the additional reactions of the radicals formed in the primary steps must also be taken into consideration.

Methyl and ethyl radicals formed in reaction steps (3a) and (4a) can enter into a recombination reaction or abstract hydrogen from the parent molecule as follows



The occurrence of reaction step (9) is much more likely than that of step (7) or (8), which is proved by the increasing yield of propane. Both radicals can enter into reaction with the ethylene formed in step (2), requiring an activation energy of 4–7 Kcal/mol,

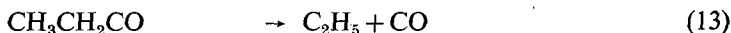


Hydrogen can be formed not only in molecular step (2a), but also by the decomposition of radicals CH_2CHO and CHO formed in steps (3a) and (4a) respectively.

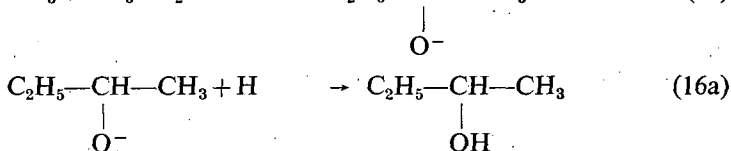
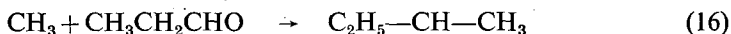
The radical CH_2CHO may produce acetaldehyde, too, in a secondary reaction



The radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ may decompose, but it is more likely that it reacts with radical R producing ketone



The radicals R may possibly enter into reaction with the aldehyde molecule according to the following reaction steps, too



With a similar reaction the ethyl radical can produce iso-amyl radical.

In Fig. 1 and Fig. 2 changes in the G-values of the products can be seen as a function of doses applied. The decrease of ethane is compensated by approximately the same amount of increase in hydrogen. However, the decreasing of ethane cannot be explained by the fact that it decomposes to hydrogen and ethylene, since, while this explanation would be acceptable as regards the hydrogen, it could not be accepted for the ethylene, because the latter decreases. This decreasing of ethane, as the dose increases, can presumably be attributed to the fact that the minor part of the ethyl radicals formed in step (4a) is converted to ethane since the reactions of the ethyl radicals with methyl-, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ radicals are much more favoured. This is supported by the fact that the amount of liquid products and that of propane increases with increased doses. In addition, it must also be taken into consideration that only the minor part of the radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ results in an ethyl radical; the major part of it becomes a liquid product. On the whole, all these processes are unfavourable for the formation of ethane. The G-value of ethane decreases by 0,8, while the amount of propane, methyl-ethyl ketone and that of iso-butanol increases. The material balance of these processes is as follows:

$$-\Delta\text{GC}_2\text{H}_6 \cong \Delta\text{G}(\text{C}_3\text{H}_8) + \Delta\text{G}(\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5) + \Delta\text{G}(\text{iso-butanol})$$

$$0,8 \cong 0,32 + 0,3 + 0,3$$

The decrease in the G-values of carbon monoxide is 0,6, which is compensated by the increase in the G-values of the liquid products

$$-\Delta G(\text{CO}) \cong \Delta G[\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5] + \Delta G(\text{iso-butanol})$$

$$0,6 \quad \cong \quad 0,3 \quad + \quad 0,3$$

The observed effect of the different dose intensities on the yield of various products can only be interpreted by assuming that, as the dose is increased, the role of the processes involving radicals becomes more important. So, for example, the growing importance of reaction step (3a) is indicated by the increased yield of propane on the one hand. Another such proof is the formation of C_2H_4 by the recombination of CH_2 radicals formed by the decomposition of radical CH_2CHO , ensuring a near-constant G-value for ethylene when greater doses are used. The effect of the two inhibitors applied was not the same, which can be understood if their different reactivities towards the radicals are taken into consideration.

References

- [1] Williams, R. R.: J. Phys. Chem. **66**, 362 (1962).
- [2] Magee, J. L.: J. Chem. Phys. **39**, 855 (1963).
- [3] Carmichael, H. H., P. Ausloos: J. Chem. Phys. **42**, 343 (1965).
- [4] Hansen, H.: Ann. Phys. (Leipzig) **35**, 525 (1939).
- [5] Patrick, W. N., M. Burton: J. Phys. Chem. **58**, 424 (1954).
- [6] Garrison, W. M., M. Burton: J. Chem. Phys. **10**, 730 (1942).
- [7] Blaket, F. E., J. N. Pitts: J. Am. Chem. Soc. **74**, 3382 (1952).
- [8] Dodd, R. E.: J. Chem. Soc. **29**, 1878 (1952).
- [9] Blacet, F. E.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4715 (1950).
- [10] Blacet, F. E.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 661 (1951).
- [11] Kerr, J. A.: Trans. Far. Soc. **55**, 572, 929 (1959).
- [12] Kerr, J. A.: J. Chem. Soc. **37**, 6602 (1960).
- [13] Márta, F., G. Ács, Z. G. Szabó: Acta Chim. Hung. **50**, 263 (1966).
- [14] Samuel, A. H., J. L. Magee: J. Chem. Phys. **21**, 1080 (1953).

РАДИОЛИЗ ПРОПИОНАЛЬДЕГИДА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ СТИМУЛИРОВАННЫЙ ГАММА ИЗЛУЧЕНИЕМ

М. Тёльдеши и Ф. Марта

Изучался процесс разложения пропиональдегида под влиянием ^{60}Co -гамма излучения. Были определены их G-значения. Чтобы лучше раскрыть частичные процессы радиолиза изучались изменения G-значений продуктов в зависимости от дозирования, концентрации исходного вещества и времени излучения, а также проследили ингибиторный эффект J_2 и No .

В свете экспериментальных данных выяснилось что разложение имеет место по цепному механизму в отдельных шагах которого принимают участие свободные радикалы. Увеличивая дозы роль реакций имеющих место с участием свободных радикалов была намного больше чем та же молекулярных шагов.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. XXVIII¹

Study of Vapour—Phase Transformation of Propanediol—1,3 on Raney—Type Catalysts

M. BARTÓK and L. ZALOTAI

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1967)

The vapour-phase transformation of propanediol-1,3 in the presence of Raney-type catalysts such as Cu—Al, Pd—Al, Co—Al, Ni—Al, Zn—Al and Cu—Zn—Al was investigated in the temperature range of 170—300 °C. Directions of the different reactions were measured as the function of temperature, rate of feed and type of catalyst applied.

Main processes are considered to involve intramolecular dehydration producing propionaldehyde and allyl alcohol, fragmentation producing ethylene. Primary processes are followed by secondary transformations depending on the catalysts. Cu—Al catalysts are more effective in the reaction of propanediol-1,3 \rightarrow propionaldehyde + H₂O than transition metals. A maximum yield of 76% can be obtained in the presence of a Cu—Al catalyst between 200 and 250 °C.

The investigations of the authors carried out with 1,3-diols in the presence of various contacts form a part of the chemistry of 1,3-bifunction systems. The object of these experiments was to find regularities suitable to express the dependence of the transformation of 1,3-diols in various directions on their structure and on the different conditions of the reaction. As a method for studying the chemistry of 1,3-diols the rather "neglected" field of contact catalysis in the vapour-phase was chosen and as catalyst the "skeleton catalyst" of Raney-type, a previously never applied type, was selected. In the present paper account is given on the experiments carried out with trimethyleneglycol, an 1,3-diol of the simplest structure.

Transformation of propanediol-1,3 was studied in a flow system at temperatures ranging from 170 to 300 °C, in the presence of skeleton catalysts Cu—Al, Pd—Al, Co—Al, Ni—Al, Zn—Al and Cu—Zn—Al of Raney-type. Analyses of reaction product were carried out by the method of vapour-, and gas-liquid chromatography using a Willy Giede GCHF 18/2 gas chromatograph. The products were analyzed on two columns. One of them was packed with alumina and used for the analysis of the gaseous products, while the other was packed with β , β' -oxidipropionitril ether supported on fire brick and used for the analysis of the liquid products. Dry hydrogen was used as carrier gas. The qualitative evaluation was done by means of the control compounds and the retention time, the quantitative analysis was carried out by means of the calibration curves plotted on the basis of planimetry².

¹ XXVII: Acta Chim. Hung. 51, 411 (1967).

² The general method of producing catalysts, the description of the apparatus and the way of realization of the experiments have been described in a previous paper [1].

Results of the experiments are shown in Fig. 1—6. The main products of the transformation of propanediol-1,3 on catalysts of Raney-type were found to be propionaldehyde, ethylene, ethanol, propanol, allyl alcohol and water.

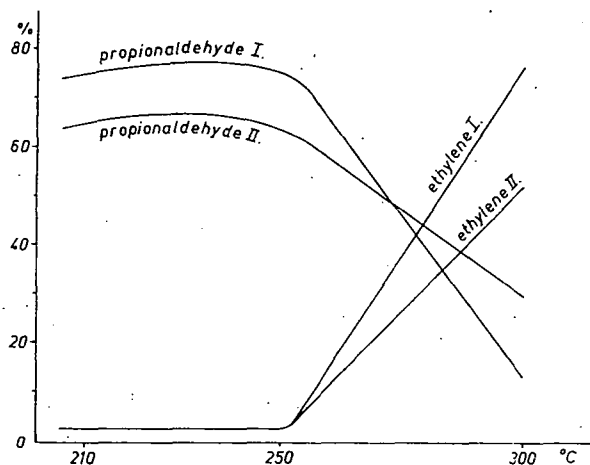


Fig. 1. Transformation of propanediol-1,3 as a function of temperature and rate of feed on a Cu—Al catalyst.

I. propanediol-1,3 4 ml/hour

II. propanediol-1,3 12,5 ml/hour

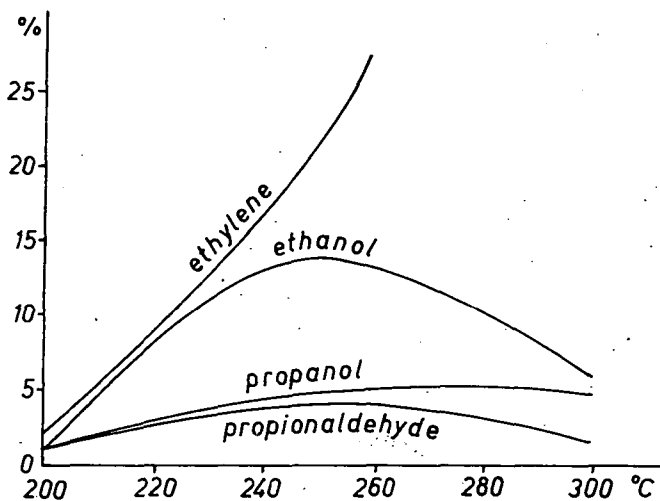


Fig. 2. Transformation of propanediol-1,3 on Pd—Al catalyst as a function of temperature. Rate of feed 4 ml/hour

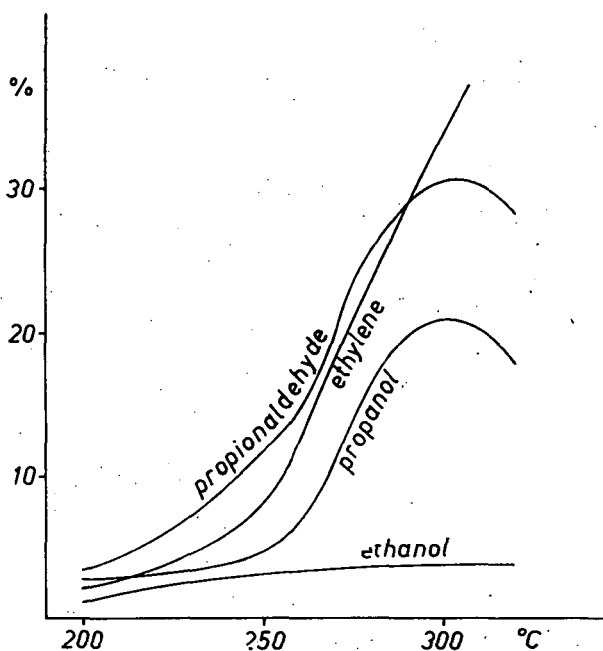


Fig. 3. Transformation of propanediol-1,3 on Co—Al catalyst as a function of temperature. Rate of feed 4 ml/hour

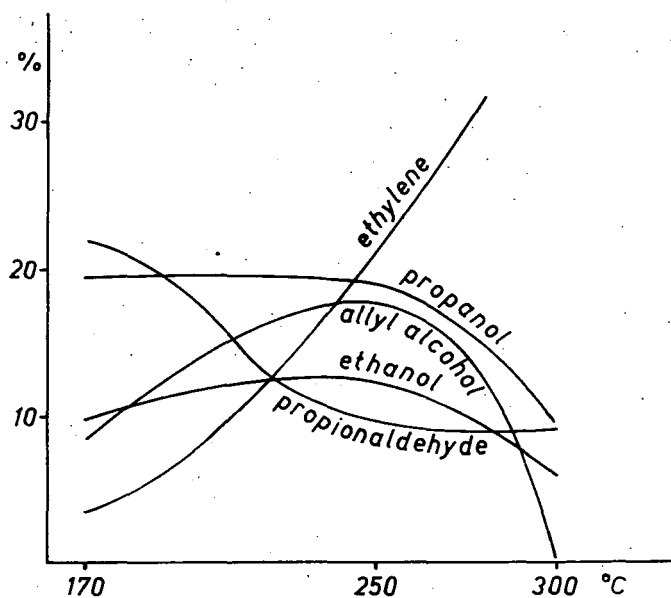


Fig. 4. Transformation of propanediol-1,3 on Ni—Al catalyst as a function of temperature. Rate of feed 4 ml/hour

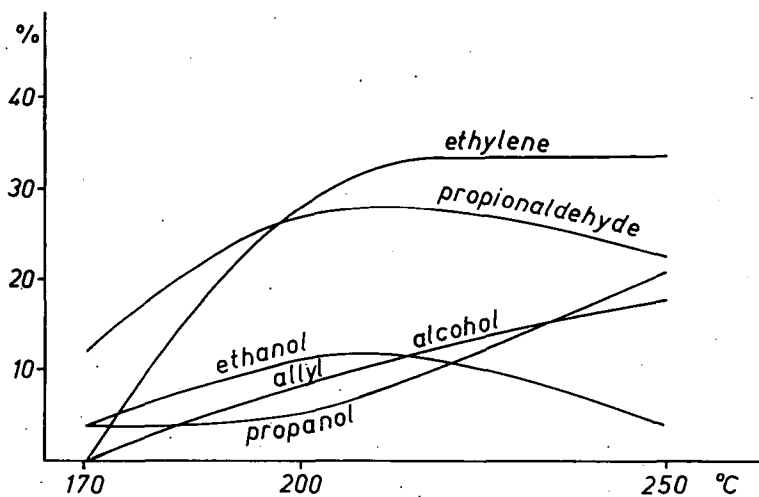


Fig. 5. Transformation of propanediol—1,3 on Zn—Al catalyst as a function of temperature. Rate of feed 4 ml/hour

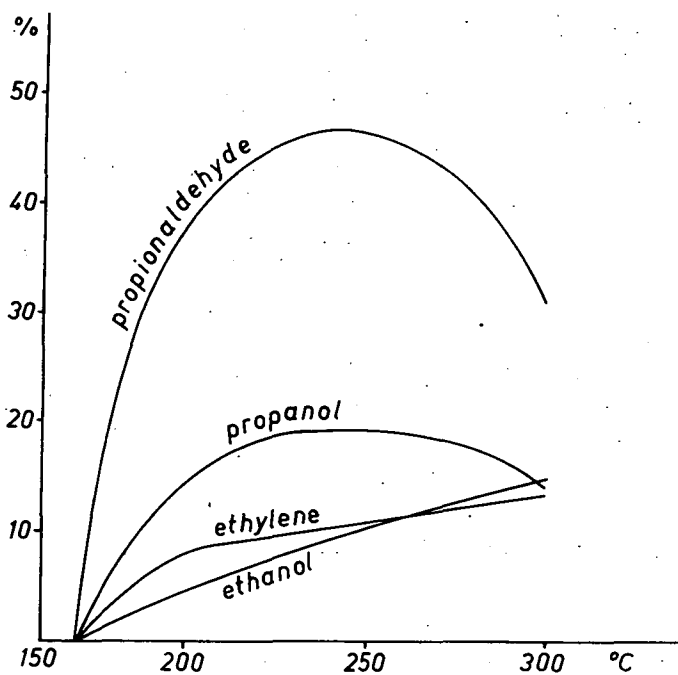


Fig. 6. Transformation of propanediol—1,3 on Cu—Zn—Al catalyst as a function of temperature. Rate of feed 4 ml/hour

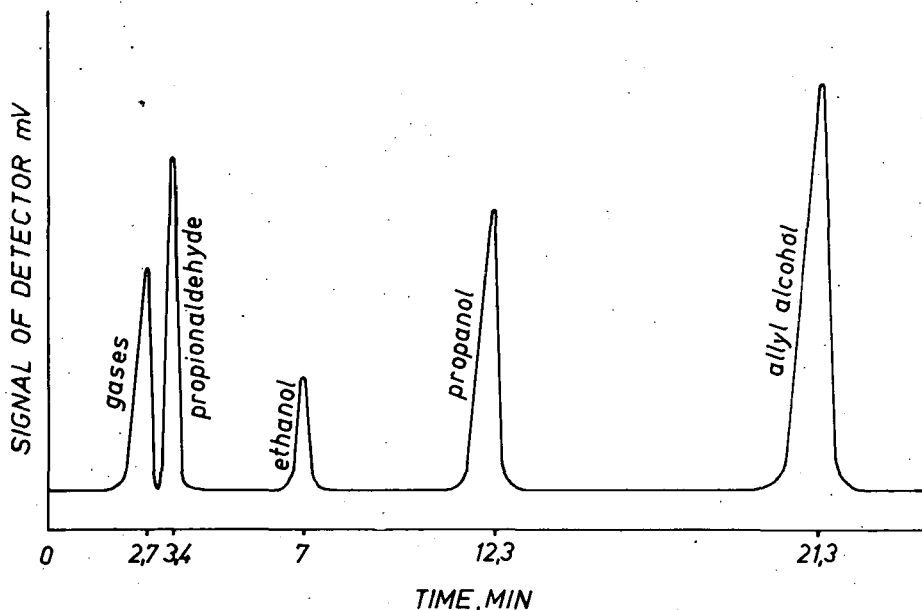
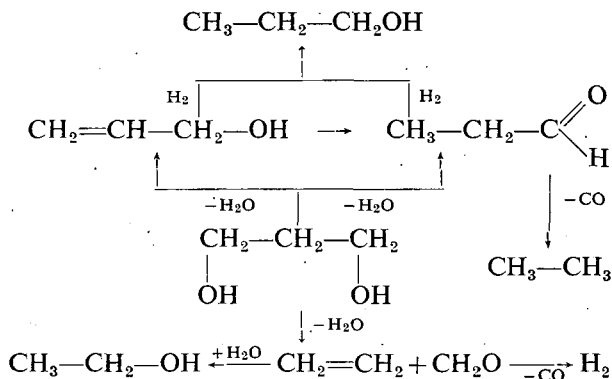


Fig. 7. Chromatogram of products formed at the transformation of propanediol-1,3 on Co—Al, Ni—Al and Zn—Al catalysts.

Conditions of chromatography: solid support: fire brick of 0,2—0,4 mm; partition liquid: β , β' oxydipropionitril ether (15%); length of column: 1 meter; internal diameter of column: 5 mm; temperature of thermostat: 60 °C; carrier gas: hydrogen (60 ml/min); current of detector: 160 mA; sensitivity: 1 (final deviation 2 mV); sample: 0,005—0,01 ml

The chromatogram of the reaction products is shown in Fig. 7. The transformation of trimethylene-glycol on catalyst of Raney-type, and the formation of its products can be explained by the following reaction scheme:



According to the reaction scheme, the following reactions can be considered as primary processes:

- a) formation of allyl alcohol by 1,2-elimination
- b) formation of propionaldehyde by intramolecular dehydration followed by rearrangement
- c) fragmentation producing formaldehyde and ethylene.

The following secondary processes succeed the primary transformations:

- a) hydrogenation of allyl alcohol and propionaldehyde to produce propyl alcohol
- b) rearrangement of allyl alcohol into propionaldehyde
- c) direct hydration of ethylene to ethanol
- d) decarbonylation of formaldehyde
- e) decomposition of formaldehyde and allyl alcohol also takes place to a certain extent.

For studying both primary and secondary processes the microreactor technique was chosen.

One of the most significant factors is the elucidation of the mechanism of the transformation of trimethylene glycol \rightarrow propionaldehyde, which can be considered as the main process. Formally the reaction is an 1,3-rearrangement resembling the pinacol rearrangement, which is well known to belong to the 1,2-rearrangements

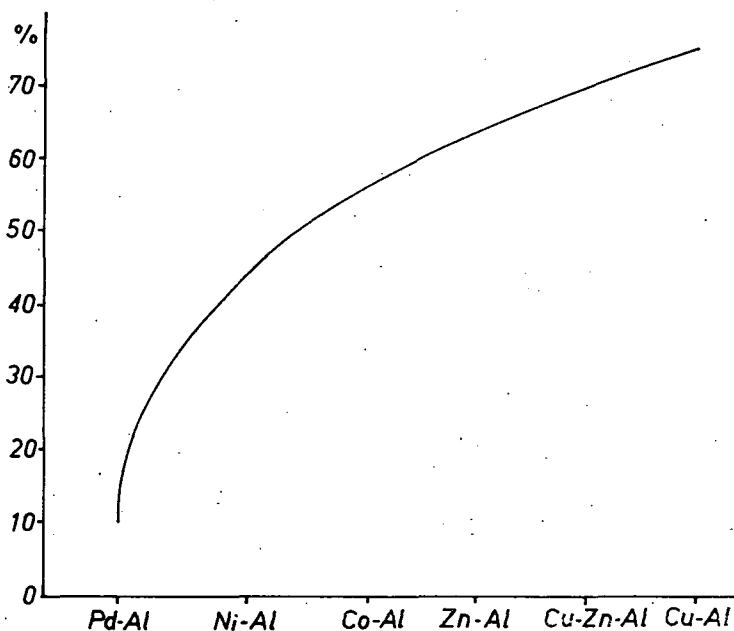


Fig. 8. Total yield of propionaldehyde, allyl alcohol and propyl alcohol formed at the transformation of trimethyleneglycol as a function of the catalysts

generalized in the field of vicinal diols. Propionaldehyde formation was also observed with the transformation of trimethyleneglycol under various experimental conditions (alumina, pumice, sulfuric acid, calcium phosphate) [2—6].

From the curves it can easily be seen that the Cu-Al catalyst has a very good selectivity, a proof being the fact that transformation of trimethyleneglycol to propionaldehyde resulted in an 80% conversion. Selectivities of other catalysts are considerably lower compared to that of the Cu-Al catalyst. Data concerning the activities of various catalysts are summarized in Fig. 8.

Activities of catalysts change in the following order:



The extent of formation of propionaldehyde and allyl-alcohol changes according to a maximum curve as against temperature with most of the catalysts, indicating that the main products further decompose at higher temperatures. Fragmentation becomes predominant as the temperature is increased.

Out of the secondary processes the run of the reaction allyl alcohol \rightarrow propionaldehyde on metal catalysts of Raney-type is proved [7].

In order to prove the formation of ethanol the analysis was carried out using various column lengths, such as columns of 1, and 3 meters packed with β , β' -oxydipropionitril aether and one of 2 meters packed with dinonyl phthalate. The formation of ethanol is interpreted with the dehydration of ethylene formed by fragmentation. No data concerning the direct hydratation of olefines in the presence of Raney-type catalysts could be found in the literature up to the present time.

References

- [1] Bartók, M., Kozma, B.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 116 (1963).
- [2] Nef, A.: Ann. 335, 206 (1904).
- [3] Rix, M.: Monatsh. 25, 274 (1904).
- [4] Юрьев, Ю. К., И. С. Леви: Доклады АН СССР 78, 725 (1951).
- [5] Юрьев, Ю. К., И. С. Леви: Ж. Общ. Хим. 23, 2047 (1953).
- [6] Фрейдлин, Л. Х., В. З. Шарф: Доклады АН СССР 136, 1108 (1961).
- [7] Фрейдлин, Л. Х., М. Ф. Абидова, А. С. Султанов: Изв. АН СССР хим. наук 1958, 498.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. XXVIII

Изучение превращений триметиленгликоля в паровой фазе на скелетных катализаторах

М. Барток, Л. Залотай

Настоящая работа занимается изучением превращений триметиленгликоля на скелетных катализаторах Cu—Al, Pd—Al, Co—Al, Ni—Al, Zn—Al и Cu—Zn—Al в паровой фазе, в зависимости от температуры и объемной скорости. В процессе дегидратации главными направлениями являются: образование пропионового альдегида в результате перегруппировки и вследствие расщепления образование этилена. Первичные реакции сопровождаются разными вторичными процессами. Для получения пропионового альдегида (выход 76%) оптимальными условиями являются: катализатор Cu—Al, температура 200—250 °C.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. XXIX¹

Study of Vapour—Phase Transformation of Butanediol—1,3 on Raney—Type Catalysts

L. ZALOTAI and M. BARTÓK

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1967)

The vapour-phase transformation of butanediol-1,3 in the presence of γ - Al_2O_3 , Pd—Al, Co—Al, Ni—Al, Zn—Al and Cu—Zn—Al as catalysts of Raney-type was investigated at temperatures ranging from 150 to 300 °C. The extent of different reaction paths as the function of catalysts and temperature was studied. Main processes are considered to involve intramolecular dehydration producing butyraldehyde, methyl ethyl ketone, and fragmentation producing propylene. Formation of carbonyl compounds gives a maximum curve against temperature. Fragmentation increases as the temperature is raised. A maximum yield of 55—60% of carbonyl compounds can be obtained in the presence of secondary metals (Zn, Cu—Zn) at a temperature of about 250 °C.

The present paper deals with the transformation of butanediol-1,3 on γ - Al_2O_3 , Pd—Al, Ni—Al, Zn—Al and Cu—Zn—Al catalysts of Raney-type, between temperatures ranging from 150 to 300 °C. Transformation of butanediol-1,3 was investigated in a pipe reactor in flow system². Analysis of reaction products was carried out in the same manner as in the case of propanediol [1].

Experimental results are shown in Fig. 1—6. Main products of the transformation of butanediol-1,3 on metal catalysts of Raney-type were butyraldehyde, methyl ethyl ketone, propene and water. The formation of methyl vinyl ketone was also observed with the reaction carried out in the presence of alumina catalyst.

Two characteristic chromatograms are shown in Fig. 7. and 8. Formation of butanediol-1,3 products on the mentioned catalysts can be explained on the basis of the following reaction scheme:

¹ XXVIII: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 39 (1968).

² The general method of producing catalysts, the description of the apparatus and the way of realization of the experiments have been described in a previous paper [2]. γ - Al_2O_3 catalyst of RB—13 Type prepared by Szerves Vegyipari Kutató Intézet (Budapest) was used.

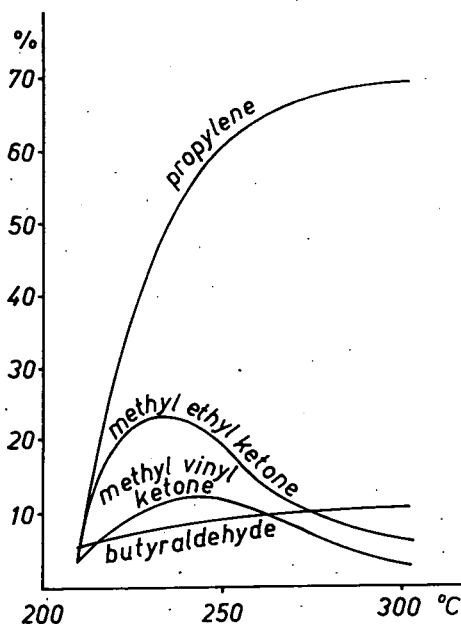
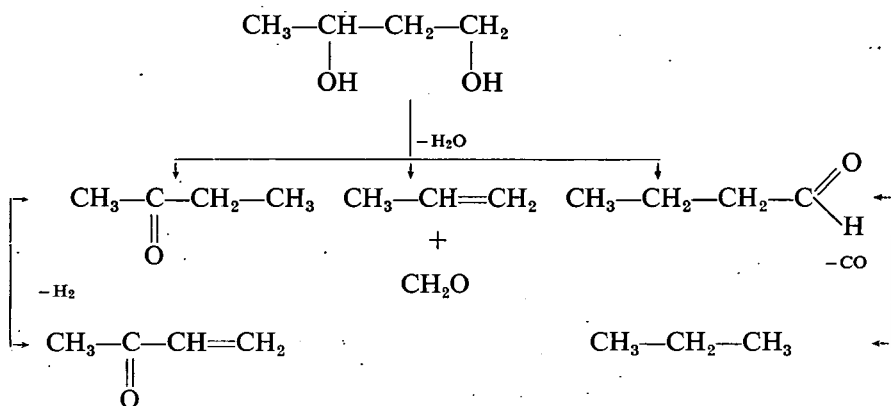


Fig. 1. Transformation of butanediol—1,3 as a function of temperature on alumina catalyst. Rate of feed 4 ml/hour

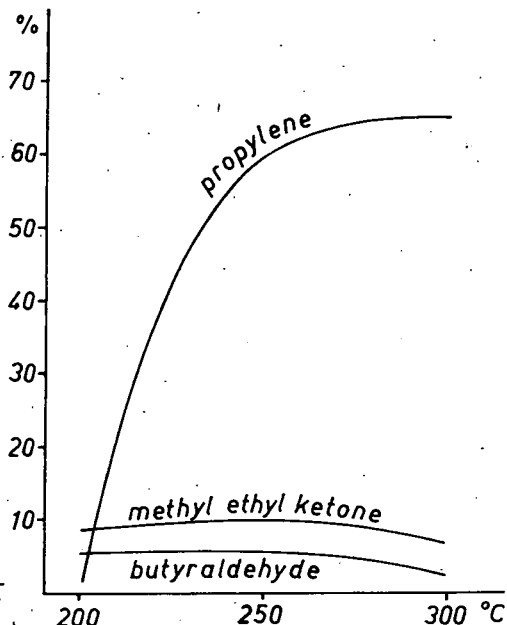


Fig. 2. Transformation of butanediol—1,3 as a function of temperature on Pd—Al catalyst. Rate of feed 4 ml/hour

The formation of butyraldehyde and methyl ethyl ketone as well as the formation of formaldehyde and propene by fragmentation are regarded as primary processes. These primary processes are followed by secondary ones, namely by the decomposition and decarbonylation of formaldehyde and the dehydrogenation of methyl ethyl ketone. Experiments are planned to study the mechanism of primary and secondary processes by means of the microreactor technique. One of the most

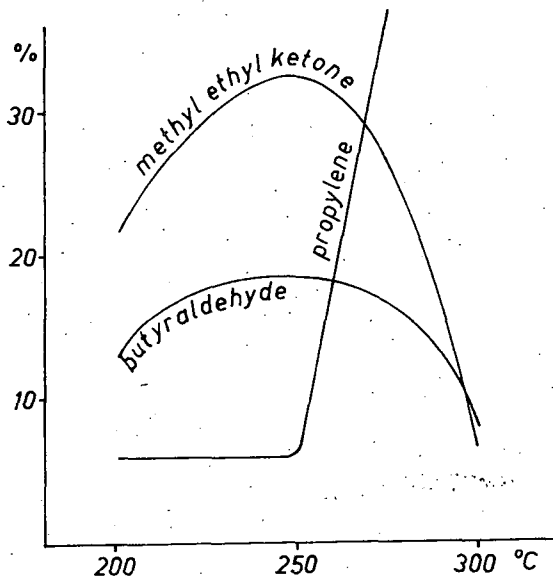


Fig. 3. Transformation of butanediol—1,3 as a function of temperature on Co—Al catalyst. Rate of feed 4 ml/hour

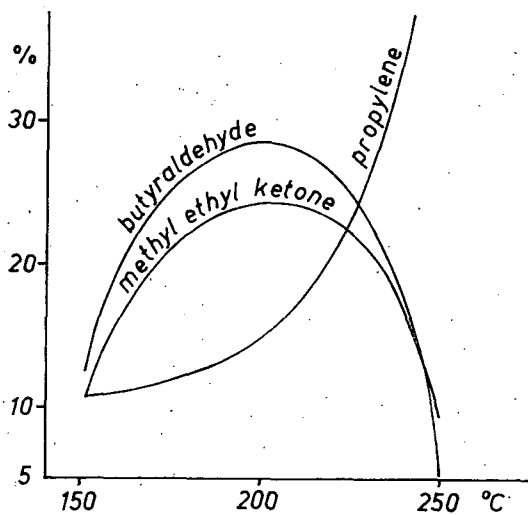


Fig. 4. Transformation of butanediol—1,3 as a function of temperature on Ni—Al catalyst. Rate of feed 4 ml/hour

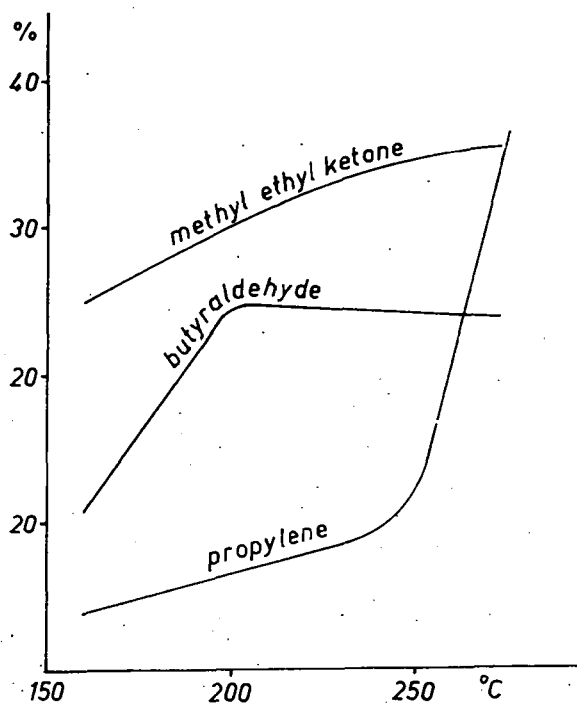


Fig. 5. Transformation of butanediol—1,3 as a function of temperature on Zn—Al catalyst. Rate of feed 4 ml/hour

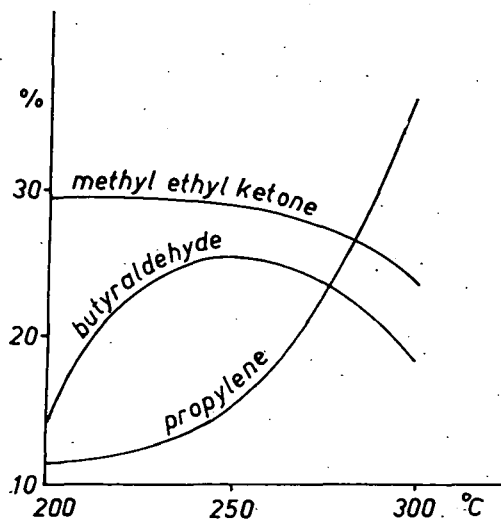


Fig. 6. Transformation of butanediol—1,3 as a function of temperature on Cu—Zn—Al catalyst. Rate of feed 4 ml/hour

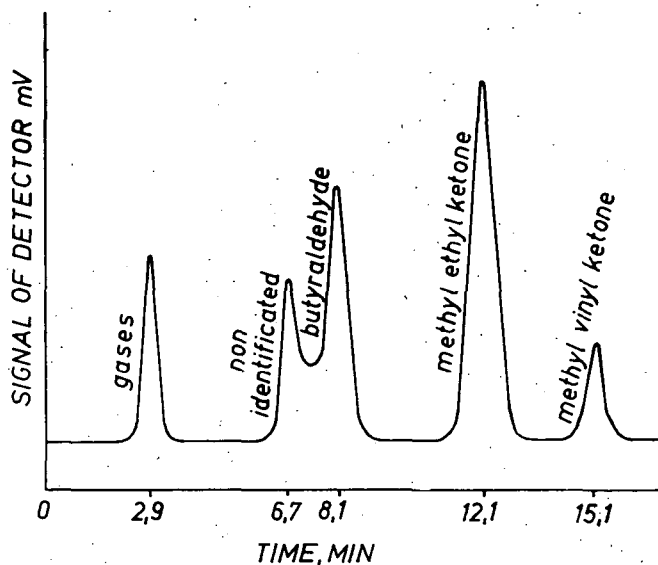


Fig. 7. Chromatogram of products formed at the transformation of butanediol—1,3 on alumina catalyst.

Conditions of chromatography: solid support: fire brick of 0,2—0,4 mm; partition liquid: β , β' -oxydipropionitril ether (15%); length of column: 1 meter; internal diameter of column: 5 mm; temperature of thermostat: 60 °C; carrier gas: hydrogen (60 ml/min); current of detector: 160 mA; sensitivity: 1 (final deviation 2 mV); sample: 0,005—0,01 ml

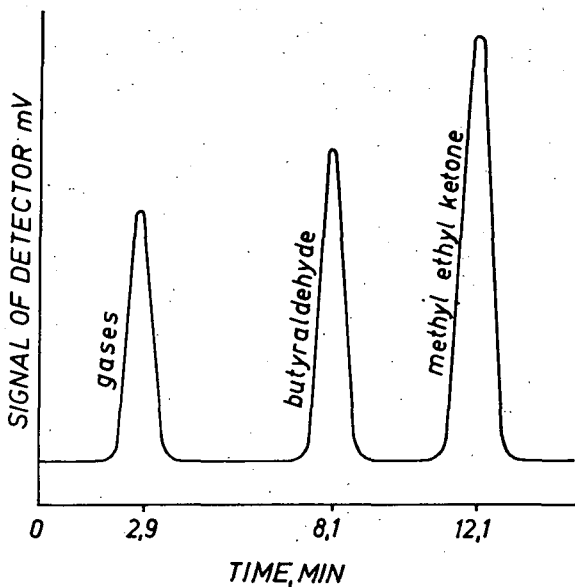


Fig. 8. Chromatogram of products formed at the transformation of butanediol—1,3 on catalysts of Raney-type. Conditions of chromatography were the same as in Fig. 7.

essential tasks is to elucidate the mechanism of the transformation of butane-1,3-diol \rightarrow butyraldehyde + methyl ethyl ketone, which is considered to be the main process. Formally the process is an 1,3-rearrangement combining with an intramolecular dehydration. From the plots it can easily be seen that the two isomer

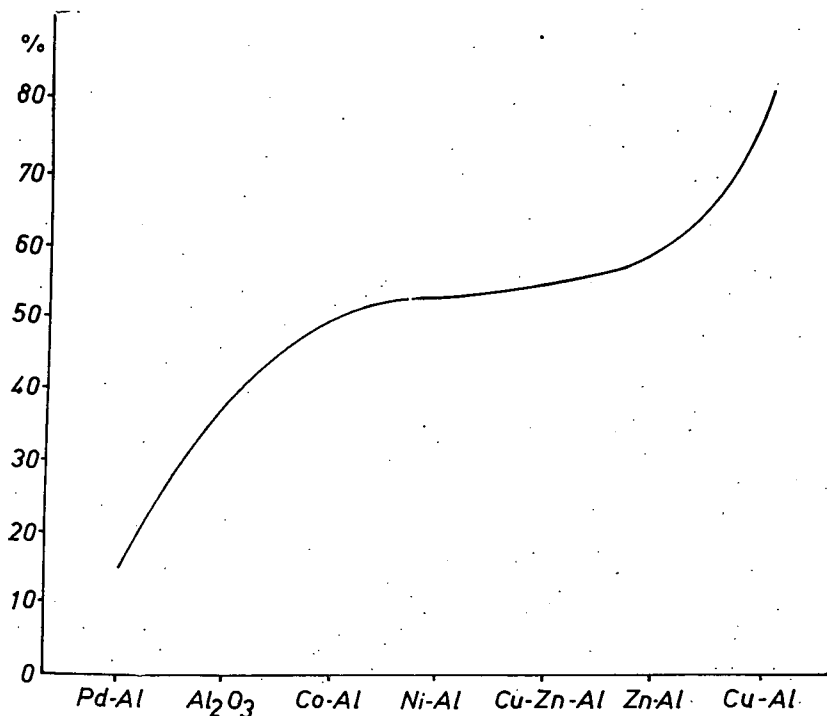


Fig. 9. Total yield of butyraldehyde and methyl ethyl ketone formed at the transformation of butanediol-1,3 as a function of the catalysts

carbonyl compounds are formed with a considerably higher yield and selectivity on metal catalysts of Raney-type than on alumina catalyst. Condensation of varying directions could also be observed in the presence of alumina catalyst, since, as the reaction temperature was raised, the yield of products of high boiling point increased proportionally. Comparing the experimental results obtained in the presence of metal catalysts of Raney-type with those obtained earlier using a Cu-Al catalyst [2] it can be established that the latter catalysis of the reactions of butanediol-1,3 \rightarrow carbonyl compounds proceeds with higher efficiency. Fig. 9. shows the activity of the catalysts. Thus, accordingly the activity of the catalysts changes in the following order: Cu-Al > Zn-Al > Cu-Zn-Al > Ni-Al \cong Co-Al > Al₂O₃ > Pd-Al.

The yield of carbonyl compounds gives a maximum curve when plotted against the temperature, indicating a further decomposition of the main products at higher temperatures. With increasing temperature the fragmentation also increases. At the same time it can also be seen that proceeding fragmentation takes place

simultaneously with the formation of carbonyl compounds. Hence, the formation of gaseous products can be explained not only by secondary processes. A similar change of methyl ethyl ketone to butyraldehyde also proves the fragmentation to be a primary process. That is, increasing the temperature not only the yield of butyraldehyde decreases but that of methyl ethyl ketone, too.

Formation of acetaldehyde and ethylene by fragmentation was not observed under the examined experimental conditions. It is interesting to study the yield of methyl ethyl ketone and butyraldehyde as the function of the catalysts. The yield of methyl ethyl ketone was higher in every case except when Ni—Al catalyst was used.

This experimental fact must by all means be taken into consideration when the mechanisms of these reactions are studied, because useful data can be obtained as regards how the catalysts exert their action.

References

- [1] Bartók, M., L. Zalotai: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 00 (1968).
- [2] Bartók, M., B. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **9**, 116 (1963).

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. XXIX

*Изучение превращений бутандиола-1,3 в паровой фазе на окиси алюминия
и на скелетных катализаторах*

Л. Залотай, М. Барток

Настоящая работа занимается изучением превращений бутандиола-1,3 на окиси алюминия и на скелетных катализаторах Pd—Al, Co—Al, Ni—Al, Zn—Al и Cu—Zn—Al в проточной системе, между 150—300 °C. В процессе дегидратации главными направлениями являются следующие: образование бутиральдегида и бутанона-2 в результате перегруппировки а вследствие расщепления образование пропилена. Максимальный выход карбонильных соединений (60%) получили на катализаторах Zn—Al и Cu—Zn—Al, около 250 °C.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF DERIVATIVES OF THIOBARBITURIC ACID

By J. MORVAY, V. NIKOLASEV, S. KARÁDY and F. E. SZONTÁGH

Department of Obstetrics and Gynaecology and Institute of Pathophysiology, University
Medical School, Szeged

(Received November 30, 1967)

A spectrophotometric method has been elaborated to determine thiobarbituric acid derivatives and their sodium salts, the compounds being measured in absolute ethanol medium in the form of Cu(II) (TB)₄ complexes. Measurements were performed with amounts 10 to 70 µg/ml in 1 cm cuvettes at 360 nm. The accuracy of the measurements is within the range of the usual ± 1 per cent.

Introduction

Thiobarbiturates belong to the most widely used intravenous narcotics, thus their analytical determination is very important. A colour-reaction appropriate for spectrophotometric determination is given by their cobalt(II) [6] and copper(II) [8] complexes, as a rule in the form of mixed ligand complexes with amines and pyridine. On this basis a number of determinations have been developed [1, 2, 3, 4, 7]. MORVAY and KÖZÉPESY [5] have determined the composition of some copper(II)-pyridine thiobarbiturate mixed ligand complexes and pointed out that a complex of suitable composition for spectrophotometric determination is only formed in the presence of a certain amount of pyridine, and at a given p_H . Regarding that the obtained colour intensity is markedly influenced by the amount of amines and of pyridine, we have attempted to determine thiobarbiturates without pyridine in the form their copper(II) complex.

Experimental

The sodium salts of the following thiobarbituric acid derivatives (TBNa) have been used for the experiments.

I. 5-allyl-5-(1-cyclohexenyl)-2-thiobarbituric acid (Intranarcon). II. 5-ethyl-5-(1-methyl-propyl)-2-thiobarbituric acid (Narkotion, Venobarbital). III. 5-ethyl-5-(1-methyl-butyl)-2-thiobarbituric acid (Trapanal).

From these derivatives 10^{-2} M stock solutions were prepared in distilled absolute ethanol, since in this medium the precipitation of a complex could not be experienced. The only difference was with the determination of the alcohol content necessary for the reaction. 10^{-2} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Reanal p.a.) was dissolved in absolute ethanol and used as reagent. Measurements were carried out in a thermostated Beckman DU and a Spektromom 360 spectrophotometer, respectively.

Results

In order to clear up the most suitable experimental conditions, the following experiments have been carried out: the absorbance of solutions containing copper(II)-nitrate, copper(II)-nitrate and different TBNa (Fig. 1).

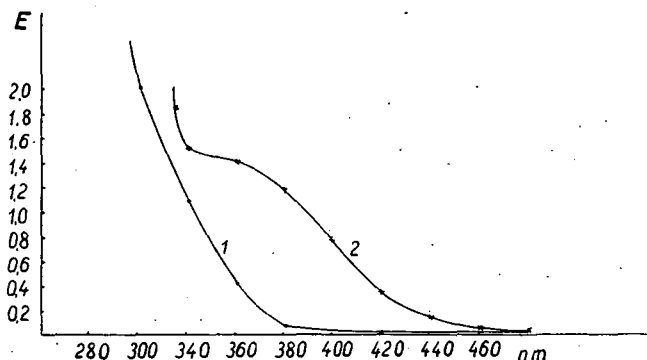


Fig. 1. Light absorption curves of copper(II)-nitrate (1) and copper (II)-nitrate and different TBNa(III) (2). (1) $4 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (2) $4 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3,7 \cdot 10^{-4}$ MTB (III)

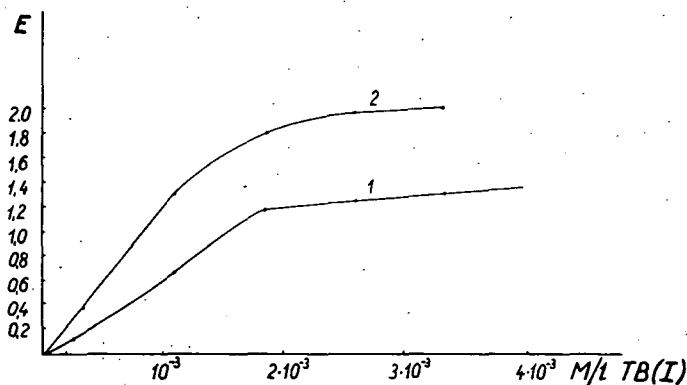


Fig. 2. Determination of the composition of the copper(II)-TBNa(III) complex by the mol-ratio method. 10^{-3} – $4 \cdot 10^{-3}$ M/l TB(III). $4 \cdot 10^{-4}$ M/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in absolute ethanol (1): $\lambda = 420\text{nm}$, (2): $\lambda = 400\text{nm}$

As it appears from the above figure, copper(II) formed a complex with TBNa. Spectra of the solutions were taken after an hour and no change in the light absorption could be found.

The composition of the copper(II)-TBNa complex has been determined by the mol-ratio method; maintaining the metal ion concentration constant, the TBNa concentration was altered and the extinction of the solution measured at different wavelengths (Fig. 2).

Figure 2 shows that in absolute ethanol medium four 5-5-substituted thio-barbituric acid derivatives react with one copper(II) ion, thus the composition of the complex is: Cu(II)(TB)_4 .

The effect of excess concentration of Cu(II) ions on the light absorption of the Cu(II)(TB)_4 complex has also been studied (Fig. 3).

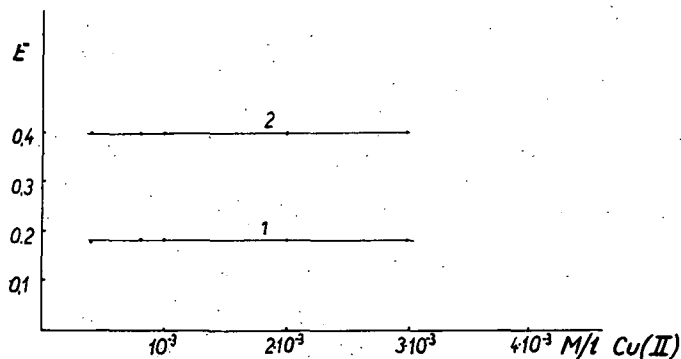


Fig. 3. Influence of the Cu(II) ion concentration on the light absorption of Cu(II)(TB)_4 complexes.

- (1): $\lambda = 420 \text{ nm}$ $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ M/l TB(I)}$
 (2): $\lambda = 400 \text{ nm}$ $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ M/l TB(I)}$

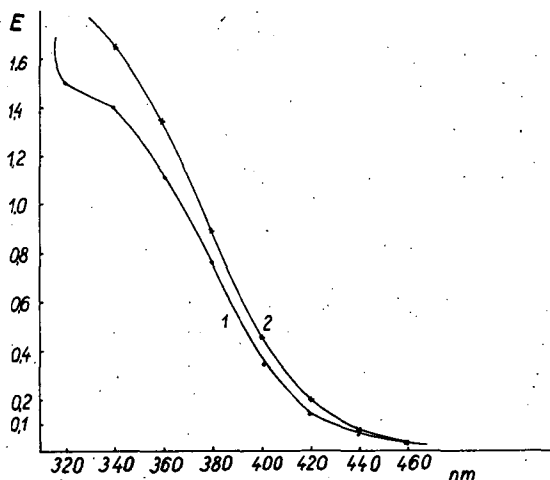


Fig. 4. Effect of water on the light absorption of Cu(II)(TB)_4 complexes in absolute ethanol. $4 \cdot 10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$ $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ M TB(I)}$ (1) 100% ethanol (2) 50% ethanol

The above figure shows that the excess concentration of Cu(II) ions does not influence the light absorption of the complexes.

The effect of water on the light absorption of the Cu(II)(TB)_4 complexes in absolute ethanol has been investigated as well (Fig. 4).

It appears from the figure that in 50 per cent ethanol medium the light absorption changes (there is still no complex precipitation), which means that on applying non-absolute alcohol a separate calibration curve must be prepared. It has also been studied whether or not the light absorption of the Cu(II)(TB)_4 complex in absolute alcohol changes proportionally to the concentration, *i.e.* whether it follows the BOUGUER—LAMBERT—BEER rule at 360 nm (Fig. 5). This wavelength was

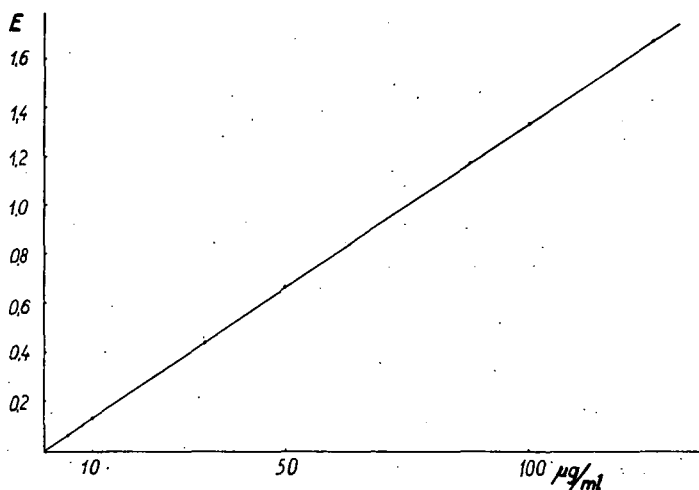


Fig. 5

chosen since it is here that the light absorptions of Cu(II)(TB)_4 and Cu(II)-nitrate exhibit the largest deviation. The figure demonstrates well that the concentration curve results to be a straight line, indicating that the Cu(II)(TB)_4 complex is suitable for spectrophotometric determination. The best is to apply aliquots of 10^{-5} and $7 \cdot 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ thiobarbituric acid derivatives concentrations wherever the extinction is in the measurement range of 0.1—0.9.

Procedure

Measurements were performed in the following manner: 20 mg of the sodium salt of the thiobarbituric acid derivative to be determined was back-measured (hygroscopic compound) into a 100 ml volumetric flask, dissolved in absolute ethanol and filled up to the mark. 2 ml were pipetted into a 25 ml volumetric flask in which previously 10 ml absolute ethanol copper(II)-nitrate solution had been added. Thereafter it was filled up to the mark with absolute ethanol, thoroughly shaken and measured in a 1 cm cuvet in the spectrophotometer at 360 nm wavelength. Results were read from a previously prepared calibration curve. The method has been successfully applied for the determination of sodium salts and powder ampoule injections of thiobarbituric acid derivatives. Our results are listed in Table I.

Table I
Spectrophotometric determination of TBNa in form of Cu(II)(TB)₄ complexes

TBNa	Taken (μg)	Found (μg)	Difference (Δμg)	Deviation %
No. III.	50	50,2	+0,2	+0,4
	50	50,0	0,0	0,0
	75	74,7	-0,3	-0,4
	75	74,5	-0,5	-0,7
	100	100,1	+0,1	+0,1
	100	99,9	-0,1	-0,1
	110	110,0	0,0	0,0
	110	110,5	0,5	+0,4

* * *

The authors wish to express their thanks for the free samples of substances to Chinoin Pharmaceutical Works (Budapest) and Promonta GMBH (Hamburg).

References

- [1] Awe, W., W. Winkler: *Arzneimittel Forsch.* **5**, 578 (1955).
- [2] Gomahr, H., H. Kresbach: *Sci. Pharm. (Wien)* **19**, 148, 154. (1951).
- [3] Középesy, Gy.: *Pharm. dissertation*, Szeged, (1964).
- [4] Levi, L., C. E. Hubley: *Analyt. Chem.* **28**, 1951 (1956).
- [5] Morvay, J., Gy. Középesy: *Acta Pharmaceutica Hung.* **36**, 160 (1966).
- [6] Parri, W.: *Boll. Chim. Pharm.* **63**, 401 (1924).
- [7] Raventos, J.: *Brit. J. Pharmacol.* **1**, 210 (1946).
- [8] Zwicker, J.: *Pharm. Weekbl.* **68**, 975 (1931); **69**, 1178 (1932).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ

И. Морваи, В. Николашев, Ш. Каради и Ф. Е. Сонтаг

Авторами был разработан спектрофотометрический метод определения производных тиobarбитуровой кислоты и их солей натрия. Соединения измерялись в абс. этаноле в форме комплексов Cu(II)(TB)₄. Измерения выполнялись пробами 10—70 МГ/МЛ в 1 см кюветке при 360 нм. Точность измерения не превышает обычный ±1 процент.

ANWENDUNG VON QUECKSILBERDAMPFREAKTOREN BEI KATALYTISCHEN OXYDATIONSPROZESSEN

Von L. MÉSZÁROS und GY. SCHÖBEL

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15 November, 1967)

Bei der Weiterentwicklung des Schmelzreaktors sind wir zu dem Quecksilberdampfreaktor gelangt. Die Funktion des Reaktors beruht darauf, daß das Quecksilber bei etwa 300 °C oxydiert wird und das entstehende Quecksilberoxid bei 400 °C zur Sauerstoffabgabe fähig ist. Unter Benutzung dieses Prinzips konnte das Furfurol mit 50% iger Ausbeute und guter Materialbilanz in Furan umgesetzt werden. Zunächst wurde mit einem Laborreaktor von 200 ml Reaktionsraum gearbeitet. Die lineare Vergrößerung des Quecksilberdampfreaktors auf einen Reaktionsraum von 60 l konnte verwirklicht werden, ohne daß sich die Reaktionsverhältnisse in Reaktor wesentlich verändert hätten. Die Umwandlung von Furfurol in Furan zeigte etwa die gleiche Ausbeute.

Ähnlich ist auch die Durchführung zahlreicher anderer Oxydationsprozesse mit Hilfe des Hg—HgO-Redoxsystems möglich.

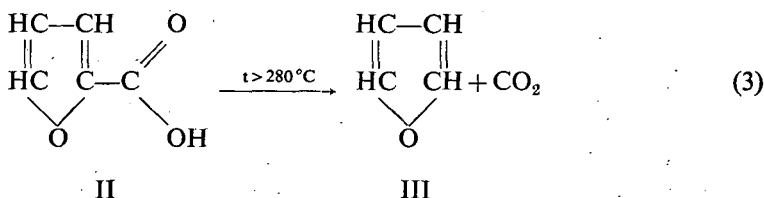
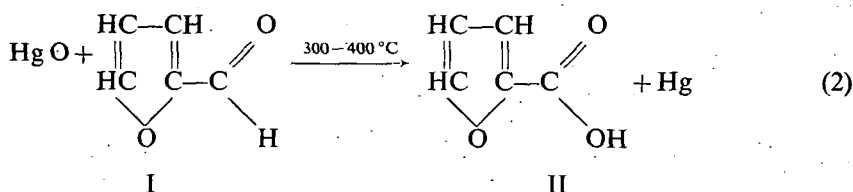
In früheren Untersuchungen hatten wir festgestellt, daß die Umwandlung von Furfurol in Furan unter oxydativen Bedingungen bei Verwendung ruhender Katalysatorsysteme nur in beschränktem Maße zu verwirklichen ist [1, 2]. Die obige Reaktion verläuft unter oxydativen Bedingungen über die Zwischenstufe Furan-karbonsäure [3].

In Kenntnis des Reaktionsmechanismus versuchten wir, die Katalyse nach einem neuen Prinzip weiterzuentwickeln. Es wurden Untersuchungen unter Benutzung leicht oxydierbarer Metallschmelzen als Katalysator durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß das Bleioxid in Gegenwart von Furfurol unter Luftabschluß bei höheren Temperaturen zu metallischem Blei reduziert und das Furfurol zu Furan-karbonsäure oxydiert wurde. Letztere dekarboxylierte bei der gegebenen Temperatur zu Furan [4].

Diese Beobachtung führte zur Entwicklung des Schmelzbettreaktors (Blasensäule). Als Schmelze dienten Blei, Zink, Zinn, Kadmium, Wismut bzw. Legierungen derselben [5, 6]. Die das Schmelzbett durchperlende Luft erzeugt Metalloxide, die das Furfurol oxydieren. Der Oxydationsprozeß spielt sich an der konvexen Bläschenoberfläche als kleinstem Reaktorelement ab. Infolge der großen Wärmeleit-zahlen in Blasensäulen kann der Reaktionsraum in bestimmten Grenzen beliebig vergrößert werden [7].

Durch Weiterentwicklung des Schmelzreaktors sind wir dann zum Quecksilberdampfreaktor gelangt. Bei diesem prinzipiell neuen Reaktor wird das Pb-Pb^{2±} System durch ein Hg-Hg²⁺ - Redoxsystem ersetzt. Die Sauerstoffübertragung wird durch das Gleichgewicht $\left(\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{HgO} \right)$ verwirklicht. In bestimmten chemischen Eigenschaften ist das Quecksilber den Edelmetallen ähnlich. Aus dem Vergleich

der freien Bildungsenthalpien verschiedener Metalloxide wird die große Sauerstoffübertragungsbereitschaft des HgO ersichtlich [8]. Von dem in zwei allotropen Formen bekannten HgO ist bei höherer Temperatur die rote die stabilere [9]. Zur Durchführung der Oxydation mit Hilfe des Quecksilberoxiddkatalysators müssen Versuchsbedingungen geschaffen werden, unter denen die Bildung und Zersetzung des Quecksilberoxids mit maximaler Wahrscheinlichkeit eintritt. In dem Temperaturintervall von 300 °C bis zum Siedepunkt des Quecksilbers konnte Furan hergestellt werden. Der Reaktionsmechanismus ist mit dem im Schmelzreaktor identisch. Bei den von uns angewandten Versuchsbedingungen wird das metallische Quecksilber zu Quecksilberoxid oxydiert, (Gleichung (1)), das bei der angewandten Temperatur unter Abgabe seines Sauerstoffs zu metallischem Quecksilber reduziert wird, während das Furfurol (I) zu Furankarbonsäure (II) oxydiert wird (Gleichung (2)). Die Furankarbonsäure decarboxyliert bei den angewandten Temperaturen, wobei Furan (III) entsteht.



Zwischen dem Quecksilberdampfreaktor und dem Schmelzreaktor besteht ein grundlegender Unterschied. Während beim Schmelzreaktor die Metalloxyd-bildung an der Blasenoberfläche erfolgt, vollzieht sich beim Quecksilberdampfreaktor die Oxydation bei der Siedetemperatur des in der Dampfphase monomolekular vorliegenden Quecksilbers im Dampfraum. Der Quecksilberdampfreaktor ist also ein quasihomogener katalytischer Reaktor mit einer großen spezifischen Oberfläche. Seine Vorteile liegen in der großen Variationsmöglichkeit der Reaktionsbedingungen und der guten Wärmeabfuhr, die bei Oxydationsreaktionen stets problematisch ist. Für letztere Aufgabe wird Quecksilber auch an anderen Stellen erfolgreich eingesetzt.

Obwohl metallisches Quecksilber als Katalysator auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie angewendet wird, wie etwa bei Sulfonierungsreaktionen mancher aromatischen Verbindungen [10], bei der Hydrierung unge-

sättigter Alkohole [11], bei der Chlorierung des Benzols [12] und bei Kondensationsreaktionen substituierter aromatischer Verbindungen [13], ist dieser Reaktortyp in der Literatur nicht erwähnt. Wir haben damit der Verwendung des Quecksilbers in der organischen Chemie ein völlig neues Gebiet eröffnet.

Berechnung der günstigen Betriebsbedingungen des Quecksilberdampfreaktors

Für die Darstellung von Furan aus Furfurol durch oxydative Decarboxylierung wurden Berechnungen an einem Quecksilberdampfreaktor im Labormaßstab mit einem Querschnitt von 1 cm^2 , einer Länge von 2 m und einem Volumen von 200 cm^3 durchgeführt. Dabei sollen Durchsatz von Produkt und Inertgas sowie die Quecksilberumlaufgeschwindigkeit so berechnet werden, dass die Temperaturerhöhung durch Exothermie der das Reaktionsrohr passierenden Gase nicht mehr als 10 bis 15 grd beträgt.

Der Druck im Reaktor beträgt 1 atm, er setzt sich aus dem Dampfdruck des Quecksilbers und dem Druck des reagierenden Gasgemisches zusammen. Der am Boden des Reaktors befindliche Verdampfer erzeugt Quecksilberdampf von 35°C und gibt keine Wärmeenergie an das Reaktionsgemisch ab. Die Reaktorwand hat ebenfalls eine Temperatur von 350°C , ebenso die in den Reaktor eingespeisten Gase. Das eingesetzte Gasgemisch wird im Reaktor etwa zu 50% umgesetzt.

Unter diesen Bedingungen wird nur durch chemische Reaktion Wärme erzeugt, die teils durch das Reaktionsgemisch, teils durch den zirkulierenden Quecksilberdampf abtransportiert wird. Der Quecksilberdampf wird außerhalb des Reaktors verflüssigt und dem Verdampfer wieder zugeführt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I
Günstige Betriebsbedingungen des 200 cm^3 Quecksilberdampfreaktors

Be- rechnung Nr.	Gasdurchsatz		Hg-Umlauf- geschwin- digkeit in $\frac{\text{g}}{\text{h cm}^2}$	freiwer- dende Wärme in cal/h	durch		ΔT in grd	
	Furfu- rol in g/h cm ²	Luft in g/h cm ²			Queck- silber abtransportierte Wärmemenge in cal/h	Gas- gemisch		
1.	105,70	144,10	146,00	1230,0	34550,0	10600,0	23950,0	351,0
2.	1,06	1,44	1,46	12,3	345,5	106,0	240,0	351,0
3.	1,06	1,44	1,46	123,0	345,5	282,4	63,6	93,2
4.	1,06	1,44	1,46	1230,0	345,5	338,4	7,6	11,1
5.	1,06	14,41	12,25	1230,0	345,5	336,7	44,3	11,1
6.	1,06	14,41	12,25	123,0	345,5	164,7	216,3	54,3
7.	0,53	7,20	6,12	615,0	172,7	168,3	22,2	11,1
8.	0,06	14,41	12,25	10320,0	345,5	375,2	5,8	1,5

ΔT = Temperaturerhöhung des Gasgemisches beim Passieren des Reaktors.

Die durchschnittliche Molwärme der Gase beträgt für die Zeilen 1 bis 4 $11,2 \text{ cal/mol grd}$ und für die Zeilen 5 bis 8 $7,7 \text{ cal/mol grd}$. Die als Grundlage der Berechnung der durchschnittlichen Molwärme dienende Gaszusammensetzung entspricht einem 50%-igen Furfurolumsatz. Die spezifische Wärme des Hg beträgt $4,98 \text{ cal/Grammatom grd}$.

Schlussfolgerungen

a) Der Durchsatz des Gasgemisches allein bestimmt nicht die zwischen Kopf und Boden der Reaktionszone zustande kommende Temperaturdifferenz. Ein Vergleich der Zeilen 1 und 2 in Tabelle I, wo der Durchsatz bei gleichbleibender Zusammensetzung des Gasgemisches um zwei Größenordnungen verändert wurde, zeigt gleiche Temperaturänderung.

b) Die Herabsetzung des Verhältnisses von Durchsatz zu Quecksilberumlaufgeschwindigkeit durch relative Erhöhung der Quecksilberumlaufgeschwindigkeit verkleinert den Temperaturgradienten längs des Reaktionsrohres (vgl. die Zeilen 2, 3 und 4, bzw. 5 und 6 in Tabelle I). Der größere Anteil der Reaktionswärme wird durch das umlaufende Quecksilber abtransportiert.

c) Wird bei gleichbleibendem Furfuoldurchsatz das eingespeiste Gasgemisch mit Luft verdünnt, so ändert sich der Temperaturgradient kaum (Zeilen 4 und 5). Die Ursache hierfür liegt in dem durch das Verdünnen erhöhten Gasdurchsatz bei gleichbleibendem Hg-Umlauf. Die größere Wärmemenge ist in einer größeren Menge Gas, das aber eine geringere spezifische Wärme besitzt, verteilt, und so ist die Temperaturerhöhung im Reaktor annähernd konstant. Die Luft ist wegen ihrer geringen spezifischen Wärme kein ideales Verdünnungsmittel.

d) Wenn neben der Verdünnung des Gasgemisches auch der Quecksilberumlauf proportional zum Durchsatz gesteigert wird, so wird die Temperaturerhöhung des Gasgemisches im Reaktor wesentlich kleiner (vgl. die Zeilen 4 und 5).

e) Die Zeile 7 bezieht sich auf Bedingungen, bei denen — einen 50%igen Umsatz vorausgesetzt — die Produktion des Reaktors 0,19 g Furan/h beträgt. Das eingespeiste Gasgemisch enthält in beträchtlichem Überschuß Luft. Die Temperatur des Gasgemisches liegt am Kopf des Reaktorrohres etwa 10 grd über der Eintrittstemperatur.

f) Auf Grund der Berechnungen und experimentellen Ergebnisse mit der Laborapparatur wurde ein Reaktor mit 60 l Katalysatorraum angefertigt, d.h. der Reaktionsraum wurde auf das 300 fache vergrößert. In diesem technischen Reaktor wurde eine 350fache Menge Furan gewonnen. Die Versuchsergebnisse haben also bestätigt, daß sich bei einer Maßstabsvergrößerung die Reaktionsverhältnisse nicht wesentlich geändert haben (Tabelle II) und daß die durchgeführten Berechnungen im Prinzip auch für diesen Reaktor gültig sind.

Experimenteller Teil

Beschreibung und Funktion des Laborquecksilberdampfreaktors

Die Funktionsweise des 200 ml-Quecksilberdampfreaktors (Abb. 1) ist folgende: Aus einem Luftkompressor bzw. einer Druckluftflasche wird die Luft über einen Pufferbehälter 16 geleitet und mit Hilfe eines Nadelventils 15 die Strömungsgeschwindigkeit auf den gewünschten Wert eingestellt. Die Luft gelangt durch ein mit einem Differentialmanometer 14 versehenes Rohr über ein Ventil 6 in den Verdampfer. Zum Auffangen des bei eventuell auftretendem Überdruck aus dem Manometer 12 überfließenden Quecksilbers wird eine Saugflasche 20 eingeschaltet. Das Furfurol und das Wasser befinden sich in den Büretten 5 und 5 a. Durch Inertgas von 2 atm Druck wird das Reaktionsgemisch mit konstanter Geschwindigkeit

Tabelle II
Ergebnisse des 60 l Quecksilberdampfreaktors bei 300 °C

Berechnung Nr.	V_f in ml/h	V_l in ml/h	O ₂ : Furfurol	K in %	P in %
1.	100	72	0,53	25,0	2,5
2.	100	73	0,54	24,0	3,2
3.	136	152	0,825	25,0	4,5
4.	136	152	0,80	24,4	4,3
5.	100	117	0,86	22,7	3,0
6.	100	117	0,87	27,2	4,5
7.	83,0	200	1,79	36,0	7,6
8.	83,0	200	1,79	35,0	8,0
9.	45,6	119	1,93	45,5	8,7
10.	48,0	119	1,83	46,5	9,5
11.	60,0	200	2,45	46,5	12,3
12.	62,0	200	2,40	51,5	12,3

$$K \text{ Konversion} = \frac{\text{umgesetztes Furfurol in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$P \text{ Produktion} = \frac{\text{entstandenes Furan in mol}}{\text{eingesetztes Furfurol in mol}} \cdot 100$$

$$V_f = \text{Furfurol dosierungsgeschwindigkeit}$$

$$V_l = \text{Luft dosierungsgeschwindigkeit}$$

herausgedrückt, mit Luft gemischt und in den Verdampfer mit Temperaturregelung 3 geleitet. Von hier aus gelangt es über einen mit ausserer Heizung versehenen Stahlbehälter 1, in dem auch das Quecksilber verdampft, in den ebenfalls mit einer Temperaturregelung versehenen Reaktor 2. In dem auf 200 °C temperierten Rückflusskühler 19 wird das Quecksilber kondensiert, während die Stoffe mit niedrigerem Siedepunkt in den kombinierten Kühler 7 gelangen. Der Rückflusskühler kann entweder über dem Reaktor oder über der Rückflussleitung 4 angebracht werden. Nach den Kühlern 7 und 19 tritt das Gas in den Kohleadsorptionsturm 9, in dem das Furan gebunden wird. Die übrigen Gase (N₂, CO, CO₂ usw.) entweichen durch die Gasuhr 10,

Beschreibung des Quecksilberdampfreaktors mit 60 l Reaktionsraum

Die Funktion des linear vergrößerten Quecksilberdampfreaktors (Abb. 2) stimmt prinzipiell mit der des Laborreaktors überein. In den Verdampfer werden mit Hilfe einer Dosierpumpe Wasser und Furfurol eingeleitet und durch ein Rohr bis zum Boden des Reaktors geführt, hier auf einem Metallteller zerstäubt, wobei sie verdampfen. Die Luft wird entweder durch das gleiche oder durch ein zweites Rohr eingeführt. Im letzteren Falle muß die Luft unter die Eintrittsstelle des Furfurols geleitet werden, um eine Metalloxidzone entstehen zu lassen.

Im Reaktor bewirken die relativ kalten Furfurolämpfe die Kondensation eines Teiles des Quecksilberdampfes, wodurch ein Wirbeln des Dampfes und damit

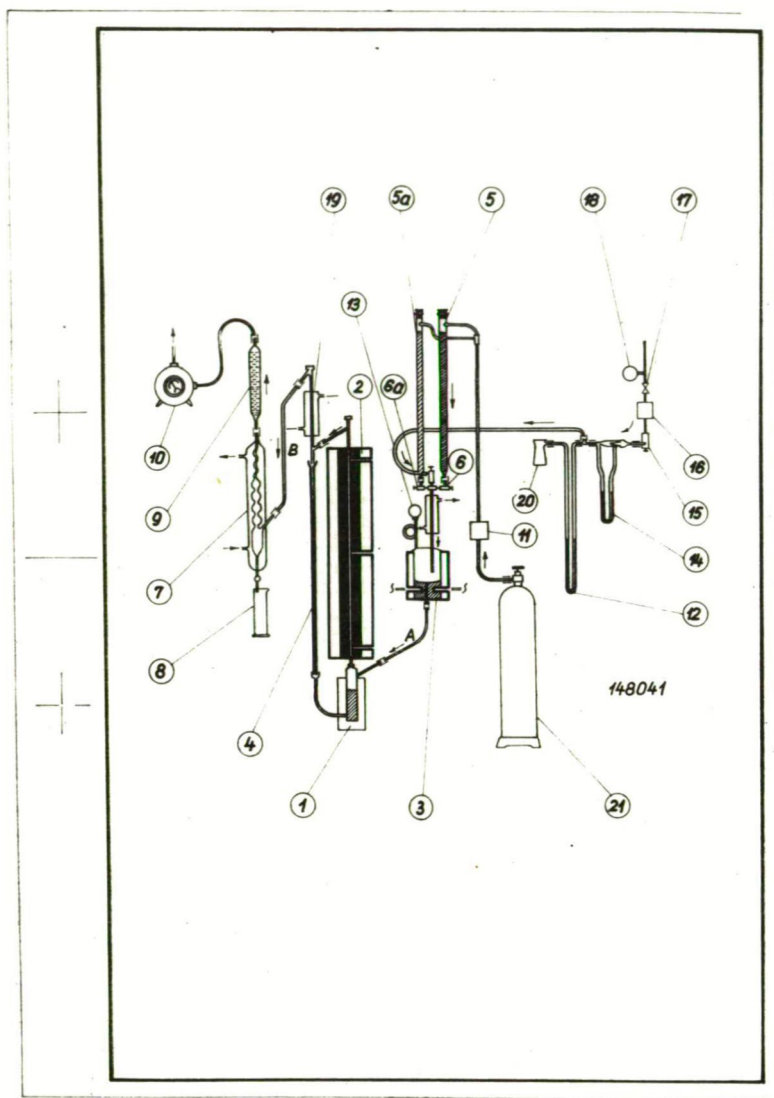


Abb. 1. Quecksilberdampfreaktor mit 200 ml Reaktionsraum.

1 Quecksilberverdampfer, 2 Reaktor, 3 Furfurolverdampfer, 4 Quecksilberrückleitung, 5 Dosierburette, 6 Nadelventil, 7 Kühler, 8 Mensur, 9 Kohleabsorptionsturm, 10 Gasometer, 11 Reduzierventil, 12 Quecksilbermanometer, 13 Druckmesser, 14 Differentialmanometer, 15 Nadelventil, 16 Reduzierventil, 17 Ventil, 18 Druckmesser, 19 Rückflußkühler zur Kondensation des Quecksilbers, 20 Quecksilbersicherungsgefäß, 21 Gasflasche mit Inertgas

eine bessere Durchmischung hervorgerufen wird. Die Temperatur des im unteren Teil des Reaktors untergebrachten Quecksilberverdampfers wird mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen und danach durch eine Kanthaldrahtheizung geregelt.

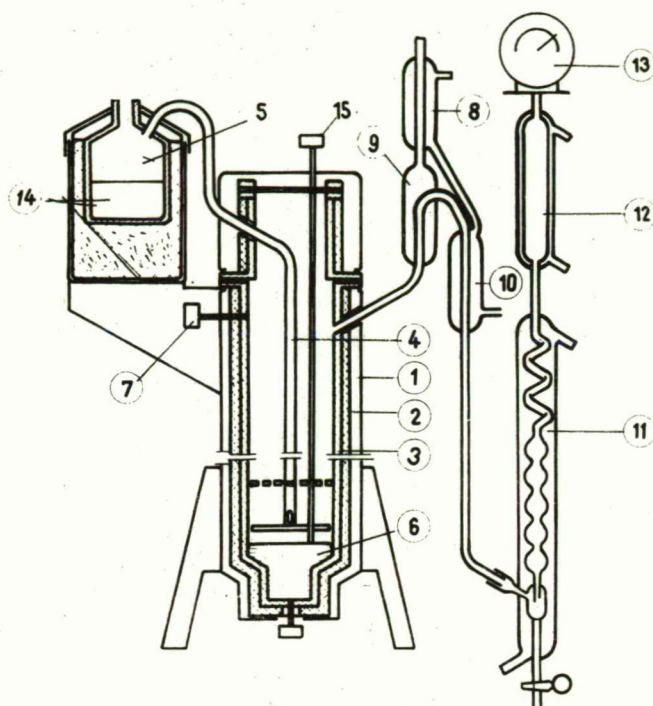


Abb. 2. Quecksilberdampfreaktor mit 60 l Reaktionsraum.

1 Äußerer Reaktormantel, 2 Äußere Keramik, 3 Innere Keramik, 4 Einleitungsrohr für Furfurol-dampf, 5 Berstscheibe, 6 Quecksilberbehälter, Metallteller, 7 Thermoelement, 8 Wassergekühlter Diphenylrückflußkühler, 9 Diphenyl-Quecksilber-Rückflußkühler, 10 Vorkühler für die organischen Dämpfe, 11 Kühler, 12 Kohleadsorptionsturm, 13 Gasometer, 14 Verdampfer, 15 Einleitungsrohr für Luft

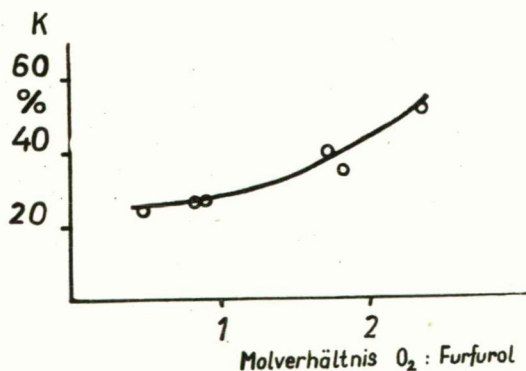


Abb. 3. Abhängigkeit der Konversion vom O_2 -Furfurol-Molverhältnis

Der Reaktordurchmesser beträgt 20 cm, als Reaktormaterial wird Stahl verwendet. Die Temperatur des Reaktorraums und der Reaktorwand wird durch mehrere Thermoelemente gemessen. Im oberen Reaktorteil herrscht eine niedrigere Temperatur. Eine 0,1 mm dicke Bertscheibe fungiert hier bei eventueller Überhitzung als Sicherheitsventil. Den Keramikheizzyylinder überdeckt eine Eisenplatte, die von einer Wärmeisolierschicht umgeben ist.

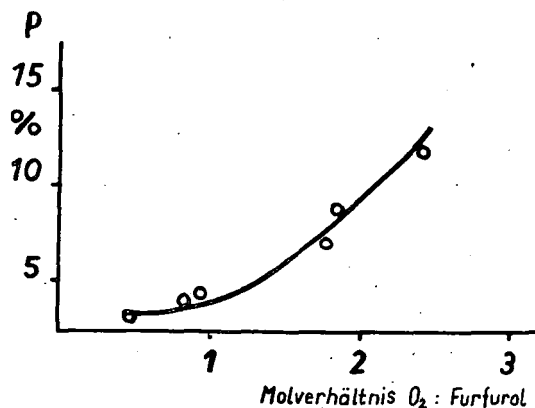


Abb. 4. Abhängigkeit der Produktion, bezogen auf eingesetztes Furfurol, vom O₂-Furfurol-Molverhältnis

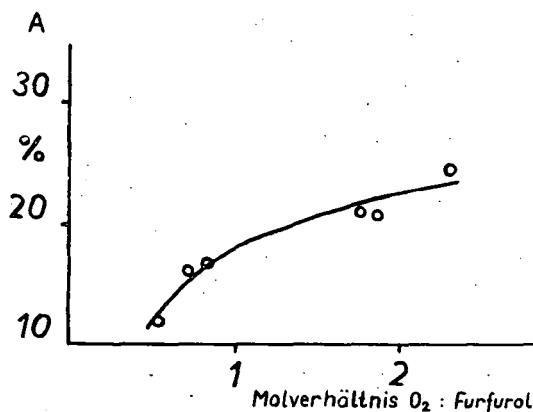


Abb. 5. Ausnutzung = $\frac{\text{Produktion}}{\text{Konversion}}$,
in Abhängigkeit vom O₂-Furfurol-Molverhältnis

Am oberen Reaktorteil entweichen die Gase durch Kühler, deren Temperatur mit Diphenyl, Wasser oder anderen Kühlflüssigkeiten reguliert werden kann. Aufgabe des aufsteigenden Teiles der Kühler ist die Kondensation des Quecksilbers

und dessen Abtrennung von den Reaktionsgasen. Nun kühlen sich die Gase im absteigenden Liebigkühler ab und werden in einer kombinierten Bürette von der Flüssigkeit getrennt. In einem Kohlenturm wird das Furan adsorbiert, während die übrigen gasförmigen Stoffe über eine Gasuhr entweichen.

Literatur

- [1] Mészáros, L., G. Fodor: Herstellung von Furan aus Furfurol mittels katalytisch-oxydativer Dekarboxylierung in der Dampfphase. (Ungarisch) Chemiker-Jubiläumstag aus Anlaß des 50 jährigen Bestehens des Ung. Chemiker-Verbandes, Budapest, 15.5.1958.
- [2] Ung. P. 146 868 (4. Okt. 1959).
- [3] Mészáros, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged 6, 98 (1960); C. A. 55, 25905a (1961).
- [4] Mészáros, L.: Oxydative Decarboxylierung von Furfurol in Bleischmelzen. Vortrag zur IUPAC, München, 1.9.1959.
- [5] Mészáros, L.: Angew. Chem. 72, 48 (1960).
- [6] Mészáros, L.: Chem. Techn. 14, 607 (1962).
- [7] Mészáros, L.: Katalytische Oxydationsprozesse mit Quecksilberdampf und Versuche zur Volumenvergrößerung. Vortrag zum XVIII. IUPAC Congress, Montreal, 6.8.1961.
- [8] Pélabon, H.: Compt. rend. 128, 825 (1899).
- [9] Schoch, E. P., A. Hirsch: J. Amer. Chem. Soc. 29, 319 (1907).
- [10] D. B. P. 1 127 891 (19.4.1962); C. A. 57, 9749b (1962).
- [11] Sulima, L. V.:
- [12] Brit. P. 646 917 (29.10.1959); C. A. 45, 10477e (1951).
- [13] U. S. P. 2 878 259 (17.3.1959); C. A. 54, 1453g (1960).

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТОРА С ПАРОРТУТНЫМ ОСНОВАНИЕМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ОКИСЛЕНИЯ

Л. Месарош и Д. Шебел

Авторы составили реактор с парортутным основанием путём дальше совершенствовать реактор с основанием планов. Реактор действует таким образом что при около 300 °С ртуть окисляется и образуемая окись ртути передает свой кислород при 400 °С. Применяя этот принцип фурфурол превратили в фуран с очень хорошим выходом (35%).

Линейное увеличивание реактора с парортутным основанием осуществилось без дальнейшего изменения условий реакции в реакторе.

Превращение фурфурола в фуран показало то же увеличение выхода при увеличении в 300 раз.

Опыты показали что при помощи редокси-системы Hg/HgO осуществляется целый ряд других окислительных процессов.

SCIENCE CITATION INDEX, 1966 AND 1967 ISSUES

Edited by the

INSTITUTE FOR SCIENTIFIC INFORMATION*

Scanning the 1966 and partly the 1967 issues of the Science Citation Index (SCI), one unavoidably has to think about the future of scientific information: whether there are "classical" forms at all (journals, books, etc.) which can compete with the extreme evolution of scientific needs. The SCI in its present form succeeds in fulfilling its original program, *i. e.* in rendering possible an almost all-science, basic literature research to bring closer scientists of similar interest in a very general sense. But this aim demands new hundreds of pages in every year. Reviewing the 1965 issue of SCI in the present journal, we complimented the Institute for Scientific Information for the large coverage. Doing the same with the 1966 and 1967 issues, we have more reasons for compliments:

The 1966 issue expanded the journal coverage to further 427 journals and in the same time, a 12% increment in source journal items and an 11% increment (total number 2,383,084!) in citations over the 1965 issue has been reached. Comparing the 1967 issue with the 1966 one, we see a similar tendency. In order to make the service more flexible, the 1967 edition was already issued quarterly, *i. e.* about twelve various volumes a year will appear.

We are looking forward for the further development of this valuable form of scientific information.

J. Gyulai

* Institute for Scientific Information 325 Chestnut St Philadelphia Pa 19106 USA.

INDEX

<i>L. Gáti and I. Szalma: Determination of Nanosecond Radiative Lifetimes of Fluorescence in Solutions with the aid of a Phase Fluorometer</i>	3
<i>L. Vize: Rotationsdepolarisation der Fluoreszenz im Spiegel der Leerstellentheorie von Flüssigkeiten</i>	13
<i>L. Gombay, J. Kispéter und J. Lang: Über die Photoleitfähigkeit von polykristallinem Selen mit Brom-Zusatz</i>	21
<i>M. Tölgyesi and F. Márta: The Gamma-Ray-Induced Radiolysis of Propionaldehyde in the Liquid Phase</i>	27
<i>M. Bartók and L. Zalotai: Investigations in the field of Diols and Cyclic Ethers. XXVIII. Study of Vapour-Phase Transformation of Propanediol—1,3 on Raney-type Catalysts</i>	39
<i>L. Zalotai and M. Bartók: Investigations in the field of Diols and Cyclic Ethers. XXIX. Study of Vapour-Phase Transformation of Butanediol—1,3 on Raney-type Catalysts</i>	47
<i>J. Morvay, V. Nikolasev, S. Karády and F. E. Szontágh: Spectrophotometric Determination of Derivatives of Thiobarbituric Acid</i>	55
<i>L. Mészáros und G. Schöbel: Anwendung von Quecksilberdampfreaktoren in Katalytischen Prozessen</i>	61
<i>Science Citation Index, 1966 and 1967 issues (J. Gyulai)</i>	71

A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1968

A kézirat nyomdába érkezett: 1968. január. Megjelenés 1968. május
Példányszám: 480 Ábrák száma: 50 Terjedelem: 6,25 (A/5) ív

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint

68-5845 — Szegedi Nyomda

TOMI PRIORES

[illegible]

Tom. I, Fasc. 1—2, 1928—29.
Tom. II, Fasc. 1—2, 1932.
Tom. III, Fasc. 1—3, 1934.
Tom. IV, Fasc. 1—3, 1934.
Tom. V, Fasc. 1—3, 1937.
Tom. VI, Fasc. 1—3, 1938.
Tom. VIII, Fasc. 1—3, 1939.
Tom. I, Fasc. 1—2, 1942.
Tom. II, Fasc. 1—6, 1948—50.
Tom. I, Fasc. 1—4, 1955.
Tom. II, Fasc. 1—4, 1956.
Tom. III, Fasc. 1—5, 1957.
Tom. IV, Fasc. 3—4, 1958.
Tom. V, Fasc. 1—2, 1959.
Tom. V, Fasc. 3—4, 1959.
Tom. VI, Fasc. 1—4, 1960.
Tom. VII, Fasc. 1—2, 1961.
Tom. VII, Fasc. 3—4, 1961.
Tom. VIII, Fasc. 1—2, 1962.
Tom. VIII, Fasc. 3—4, 1962.
Tom. IX, Fasc. 1—2, 1963.
Tom. IX, Fasc. 3—4, 1963.
Tom. X, Fasc. 1—2, 1964.
Tom. X, Fasc. 3—4, 1964.
Tom. XI, Fasc. 1—2, 1965.
Tom. XI, Fasc. 3—4, 1965.
Tom. XII, Fasc. 1—2, 1966.
Tom. XII, Fasc. 3—4, 1966.
Tom. XIII, Fasc. 1—2, 1967.
Tom. XIII, Fasc. 3—4, 1967.

